

**Planar chirale 4,12- und 4,15-disubstituierte  
[2.2]Paracyclophane und ihre metallosupramolekularen  
Aggregate**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt am 26.07.2018 von

**Lucia Volbach**

Geboren in Bonn

Bonn, 2018



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter                      Prof. Dr. Arne Lützen

2. Gutachter                      Prof. Dr. Sigurd Höger

Erscheinungsjahr: 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2018



## Inhaltsangabe

Diese Arbeit zeigt die vielseitige Anwendung von planar chiralen 4,12- und 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen und gliedert sich in vier große Themengebiete. Zunächst erfolgte die Untersuchung der Stereoselektivität einer C-C-Kupplungsreaktion von verschiedenen disubstituierten 2,6-Phenylderivaten an das *pseudo-ortho* 4,12-disubstituierte planar chirale [2.2]Paracyclophangrundgerüst unter Ausbildung stereogener Achsen. Hierbei wurden verschieden große Substituenten und die Auswirkung der planaren Chiralität auf die Konfiguration der neuen stereogenen Achsen untersucht.

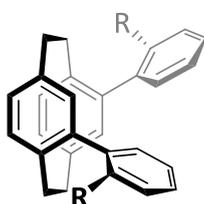


Abbildung 0.1: Darstellung des in Lösung erhaltenen Diastereomers der ( $S_p, M, M$ )-Konfiguration.

Darüber hinaus wurde eine Vielzahl verschiedener Liganden mit unterschiedlichen Bindungsmotiven (Cyan-, Isocyan-, Pyridin- und Terpyridineinheiten) und verschiedenen Abständen dieser Gruppen zum *pseudo-meta* und *pseudo-ortho* substituierten chiralen Rückgrat dargestellt. Aus diesen wurden metallosupramolekulare Komplexe hergestellt, um Aufschluss über die Stereoselektivität der Selbstorganisation und dabei auftretende Selbstsortierungseffekte zu gewinnen. Dabei wurde der Fokus auf die systematische Untersuchung von *cis*-koordinierten Palladium(II)ionen mit Isocyan- und Cyanliganden gelegt, da diese sich nahezu nur in der Bindungsstärke zum Palladium(II) unterscheiden und sich dadurch der Einfluss dieser Größe auf den gesamten Prozess sehr gut untersuchen lässt.

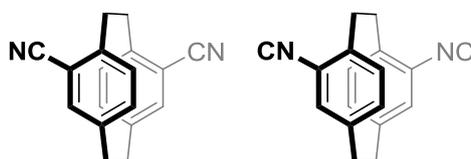


Abbildung 0.2: Exemplarische *pseudo-meta* disubstituierte Cyan- und Isocyan[2.2]paracyclophanliganden.

Der letzte Teil beschäftigte sich mit der Selbstorganisation von heteroleptischen Komplexen. Hierzu wurde die Bildung von 3:3:3-Aggregaten aus *trans*-chelatisierenden Bis(pyridyl)-[2.2]paracyclophanliganden, verbrückenden Bis(pyridyl)liganden und Palladium(II)ionen untersucht. Dabei zeigte sich, dass durch Variation der Reaktionstemperatur entweder die

heteroleptischen 3:3:3-Aggregate oder irreversibel die homoleptischen Komplexe der eingesetzten Liganden erhalten wurden.

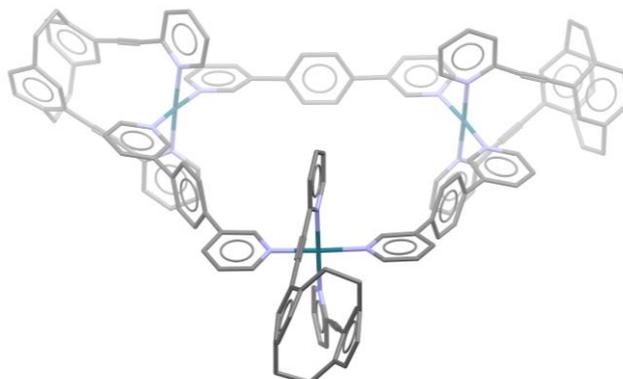


Abbildung 0.3: PM3-minimierte Struktur des 3:3:3-Aggregates mit dem *trans*-chelatisierenden Bis(pyridin)-[2.2]paracyclophanliganden und einem linearen Verbrückenden Liganden mit Palladium(II)ionen.

Diese Experimente führten unter anderem zu einem Komplex mit eventuell stereoselektiv übertragbaren Iodoniumionen mit sehr großem Potential für interessante Anwendungen. Die Stabilität des Iodonium(I)-Komplexes konnte durch Substituenteneffekte am Pyridin beeinflusst werden.

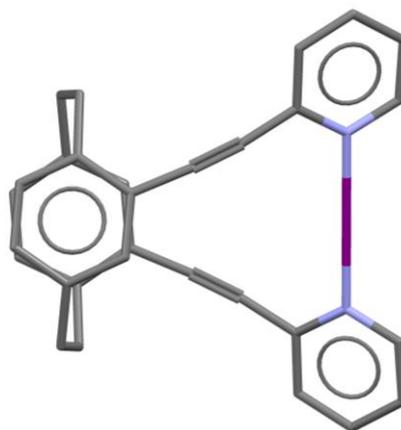


Abbildung 0.4: PM3-berechnete Struktur des Iod(I)-Komplexes mit dem ( $R_p$ )-konfigurierten Bis(pyridin)-[2.2]paracyclophanliganden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen wichtige Schritte zum besseren Verständnis chiraler Selbstsortierungsprozesse von metallosupramolekularen Aggregaten und der diastereoselektiven C-C-Kupplungsreaktion zur Generierung stereogener Achsen darstellen. Zudem wurde ein Grundstein zu Herstellung heteroleptischer metallosupramolekularer Makrozyklen mit einem *trans*-chelatisierenden [2.2]Paracyclophanliganden gelegt. Letzterer konnte außerdem genutzt werden, um einen Iod(I)-Komplex zu bilden, welcher auf sehr interessante Anwendungen als chiraler Iod(I)-Überträger auf prochirale Moleküle hoffen lässt.

*„Der einfachste Versuch, den man selbst gemacht hat, ist besser als der schönste, den man nur sieht.“*

*(Michael Faraday)*



## Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Herrn Prof. Dr. Arne Lützen für die interessante Themenstellung, die Freiheit, über das Thema hinaus zu forschen sowie die hervorragende Betreuung und Unterstützung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Herrn Prof. Dr. Erwin Galinski für ihre Teilnahme an meiner Prüfungskommission.

Ein großes Dankeschön geht an Frau Dr. Senada Nozinovic, Frau Ulrike Weynand, Frau Hannelore Spitz, Frau Dr. Marianne Engeser, Frau Karin Peters-Pflaumbaum, Frau Christine Sondag und weiteren Mitarbeiter der Analytischen Abteilungen für die Durchführung der zahlreichen NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen als auch Sondermessungen sowie der Elementaranalyse. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. Gregor Schnakenburg, Frau Charlotte Rödde, Herrn Prof. Dr. Kari Rissanen und Herrn Dr. Filip Topić für die röntgenkristallographischen Untersuchungen.

Für die quantenchemischen Berechnungen theoretischer ECD-Spektren danke ich Herrn M. Sc. Fabian Bohle aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme.

Vielen Dank an Herrn Andreas Schneider für die erheiternden Stunden im HPLC-Pool, die Vielzahl an chromatographischen Trennungen und die tatkräftige Unterstützung bei jeglicher HPLC-Herausforderung.

Besonders bedanken möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lützen für die freundliche und lockere Atmosphäre sowie für die vielen Wein- und Bierverkostungen. Zudem möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Sven Götz, Niklas Struch und Matthias Hardy für die lustigen Stunden mit musikalisch wertvoller Untermalung, aber auch den sehr anregenden wissenschaftlichen Gesprächen bedanken. Insbesondere gilt mein Dank meiner [2.2]Paracyclophan-Mitstreiterin Jana Anhäuser, da sie für alle Belange ein offenes Ohr hatte und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Weiterhin möchte ich meinen Kommilitonen aus Studienzeiten, meinen Kollegen aus anderen Arbeitsgruppen und meinen Freunden für aufbauende Gespräche und lustige Stunden bedanken.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Bettina Reinhardt-Volbach und Wolfgang Volbach für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung in jeglicher Hinsicht, für die Möglichkeiten, die sie mir eröffnet haben und ihr einzigartiges Vorbild.

Ich danke meiner Schwester Elena Volbach, die mich stets sportlich und freudig motiviert hat und allen weiteren Mitgliedern meiner Familie, die mich auf ihre Art und Weise unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an Christopher Kremer für die stete Unterstützung, für das entgegengebrachte Vertrauen, für die Kraft und den permanenten Rückhalt sowie für die wohl schönste Zeit an seiner Seite.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	XI
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Das [2.2]Paracyclophan.....	1
1.2 Stereoselektive Synthese, Supramolekulare Chemie und Selbstorganisationsprozesse .....	4
<b>2. Fragestellungen und Ziele der Arbeit .....</b>	<b>14</b>
<b>3. Ergebnisteil.....</b>	<b>15</b>
3.2 Atropisomerie .....	15
3.2.1 Kurze Einführung und Motivation.....	15
3.2.2 Planare Chiralität kombiniert mit axialer Chiralität .....	17
3.3 Metallosupramolekulare Komplexe von Diisocyan- und Dicyan-[2.2]paracyclophanliganden.....	34
3.3.1 <i>pseudo-ortho</i> Liganden mit Phenylabstandshalter .....	35
3.3.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand <b>10</b> , <b>11</b> und [Pd(dppp)](OTf) <sub>2</sub> .....	52
3.3.3 <i>pseudo-ortho</i> Liganden .....	57
3.3.4 Vergleich der Resultate der <i>pseudo-ortho</i> Liganden .....	71
3.3.5 <i>pseudo-meta</i> Liganden mit Phenylabstandshalter .....	73
3.3.6 <i>pseudo-meta</i> Liganden.....	78
3.3.7 Vergleich der Resultate der <i>pseudo-meta</i> Liganden.....	93
3.3.8 Komplexierungsexperimente mit Ligand <b>23</b> , <b>20</b> und [Pd(dppp)](OTf) <sub>2</sub> .....	95
3.4 Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf Bis(pyridyl)[2.2]paracyclophanliganden.....	101
3.4.1 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Ligand <b>26</b> .....	102
3.4.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand <b>26</b> und [Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	106
3.5 Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf Bis(terpyridyl)-[2.2]paracyclophanliganden .....	109
3.5.1 Synthese und Charakterisierung von Ligand <b>30</b> .....	109
3.5.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand <b>30</b> .....	111

3.6	Heteroleptische metallomakrozyklische Aggregate mit zwei labilen Liganden	123
3.6.1	Synthese der Liganden <b>31</b> , <b>32</b> und <b>33</b>	125
3.6.2	Erste Komplexierungsversuche	125
3.6.3	Präorganisation des Liganden <b>31</b> mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	126
3.6.4	Komplexierung mit Vororganisation eines Liganden	131
3.6.5	Versuche zur Stabilisierung	139
3.7	Das chirale Iodoniumion	151
3.7.1	Synthese und Charakterisierung	152
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>158</b>
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>173</b>
5.1	Allgemeine Angaben	173
5.2	Durchführung der Synthesen	175
5.2.1	Allgemeine Arbeitstechniken	175
5.2.2	Kommerziell erhältliche Chemikalien	176
5.2.3	Literaturbekannte Verbindungen	176
5.2.4	Darstellung und Racematspaltung disubstituierter [2.2]Paracyclophane	177
5.2.5	Darstellung verbrückender Liganden	228
5.2.6	Palladium(II)haltige Metallkomplexe	231
5.2.7	Metallkomplexe mit Ligand <b>30</b>	248
5.2.8	Aufbau heteroleptischer metallomakrozyklischer Aggregate mit zwei labilen Liganden	254
5.2.9	Silber(I)- und Iod(I)-Komplexe	260
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>267</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>	<b>277</b>

## Abkürzungsverzeichnis

[Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	<i>trans</i> -Bis(acetonitril)dichloropalladium(II)
[Pd(dppp)](OTf) <sub>2</sub> .....	1,3-Bis(diphenylphosphanpropan)palladium(II)trifluormethansulfonat
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] .....	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]·CHCl <sub>3</sub> .....	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), Komplex mit Chloroform
2D .....	Zweidimensional
Äq. ....	Äquivalente
BINOL .....	1,1'-Bis-2-naphtol
CD .....	Circulardichroismus
CIP .....	Cahn-Ingold-Prelog
COSY .....	Correlated Spectroscopy
CPCM .....	Conductor-like Polarizable Continuum Model
DC .....	Dünnschichtchromatographie
DCM .....	Dichlormethan
DFT .....	Dichtefunktionaltheorie
DMF .....	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO .....	Dimethylsulfoxid
DNS .....	Desoxyribonukleinsäure
DOSY .....	Diffusion Ordered Spectroscopy
dppf .....	1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen
ECD .....	Electronic circular dichroism
EDTA .....	Ethylendiamintetraessigsäure
EI .....	Elektron Impact
er .....	enantiomeric ratio
ESI .....	Electrospray Ionization
GoF .....	Goodness of fit
HETPHEN .....	Heteroleptic Bisphenanthroline Complexation
HMBC .....	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC .....	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOESY .....	Heteronuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy
HPLC .....	Hochleistungsflüssigchromatographie
HSAB .....	Hard and Soft Acids and Bases
MD .....	Molekular Dynamik
NMR .....	Nuclear Magnetic Resonance
NOE .....	Nuclear Overhauser Effect

<b>NOESY</b> .....	Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy
<b>PM3</b> .....	Paramagnetic Method 3
<b>ppm</b> .....	Parts per million
<b>RNS</b> .....	Ribonukleinsäure
<b>RP</b> .....	Reverse Phase
<b>sTD-DFT</b> .....	simplified time dependent density funktional theory
<b>SVP</b> .....	split valence plus polarization
<b>TEA</b> .....	Triethylamin
<b>TFA</b> .....	Trifluoresigsäure
<b>THF</b> .....	Tetrahydrofuran
<b>UV</b> .....	Ultraviolett
<b>Vis</b> .....	Visible

# 1. Einleitung

## 1.1 Das [2.2]Paracyclophan

Das [2.2]Paracyclophan stellt den zentralen Grundbaustein dieser Arbeit dar und erinnert an die vergleichsweise einfache Struktur des Benzols. Letzteres ist ein sehr interessanter Baustein, der eine rigide Struktur aufweist, welche durch gezielte und gut umsetzbare Funktionalisierung diverse Geometrien mit bestimmten Winkeln ausbildet.<sup>[1-2]</sup> Diese Eigenschaften lassen sich auf das [2.2]Paracyclophan übertragen und können durch geeignete Substitution sogar durch planare Chiralität erweitert werden, wodurch das [2.2]Paracyclophan als chirales Benzolanalogon angesehen werden kann. Die Struktur des [2.2]Paracyclophans wird im Folgenden erläutert:

Der Name Cyclophan setzt sich aus den Begriffen Cyclo, Phenyl und Alkan zusammen und ist nach *Vögtle* ein Sammelbegriff für alle mit Alkylketten verbrückten Derivate des Benzols.<sup>[3]</sup> Die erstmalige Synthese des [2.2]Paracyclophans erfolgte 1949 durch *Brown* und *Farthing* als ein Nebenprodukt der Pyrolyse von *para*-Xylol.<sup>[4]</sup> Das [2.2]Paracyclophan gehört zu der Klasse der [n.m]Cyclophane, wobei n und m die Anzahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen angeben, die die beiden Phenylringe verknüpfen. Das Substitutionsmuster *para* bestimmt die Verknüpfung und somit die Lage der Phenylringe. Die kurze Verbrückung der Phenylringe in *para*-Position erzwingt eine stapelförmige Anordnung der Phenylebenen und geben durch ihre räumliche Nähe dem [2.2]Paracyclophan gewisse Besonderheiten mit. Die kurze Ethylverbrückung der zwei  $\pi$ -Systeme zwingt den Abstand der Brückenkopf-atome auf einen Abstand von 278 pm und „verbiegt“ die Phenylringe in eine Wannenform, die den maximalen Abstand zueinander auf 310 pm aufweitet, jedoch so die für aromatische Systeme energetisch günstige planare Anordnung ignoriert (siehe Abbildung 1).<sup>[5]</sup> Der Van-der-Waals-Abstand der Phenylebenen ist somit um einiges geringer als der Abstand zwischen zwei parallel liegenden Graphitschichten (335 pm).<sup>[6-7]</sup> Auch die Ethyl-C-C-Bindung wird durch die repulsiven Wechselwirkungen beeinflusst. Im Vergleich zu der C-C-Bindung in Ethan (154 ppm) ist die Ethylbrückenbindung um 5 pm länger. Der Torsionswinkel der Ethylbrücke von 12,83° kann wahrscheinlich auf die damit einhergehende Entspannung des Systems zurückgeführt werden und zeigt die intrinsische Chiralität des Rückgrates.

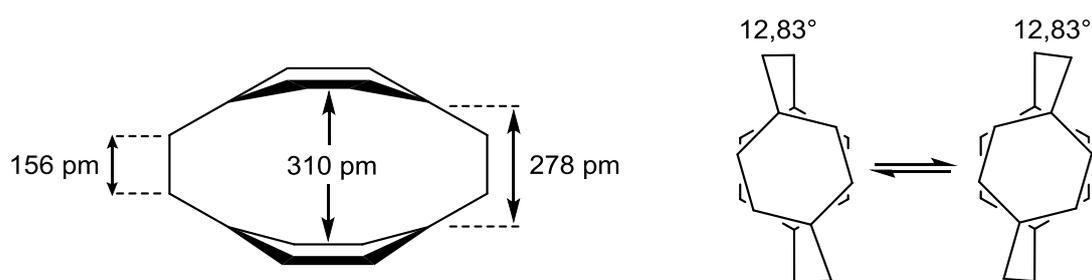


Abbildung 1: Schematische Darstellung des [2.2]Paracyclophangerüsts mit Strukturparametern der Kristallstruktur bei 15 K.<sup>[8]</sup>

Die gezielte Synthese des [2.2]Paracyclophans erfolgte durch *Cram* und *Steinberg* in einer intramolekularen *Wurtz*-Reaktion von 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethan mit Natrium in einer geringen Ausbeute von 2,1%.<sup>[9]</sup> Die Optimierung der *Hofmann*-1,6-Eliminierung von *p*-Methylbenzylammoniumhydroxid mit Kalilauge und anschließender *Winberg*-Zyklisierung steigerte die Ausbeute auf 20 % (siehe Abbildung 2).<sup>[10-12]</sup> Weitere Möglichkeiten stellen eine *Diels-Alder*-Reaktion von 1,2,4,5-Hexatrien mit Acetylen, die je nach Substituenten am Acetylen Ausbeuten von bis zu 50 % liefert,<sup>[13]</sup> oder die Sulfonylpyrolyse nach *Vögtle* dar.<sup>[3]</sup>

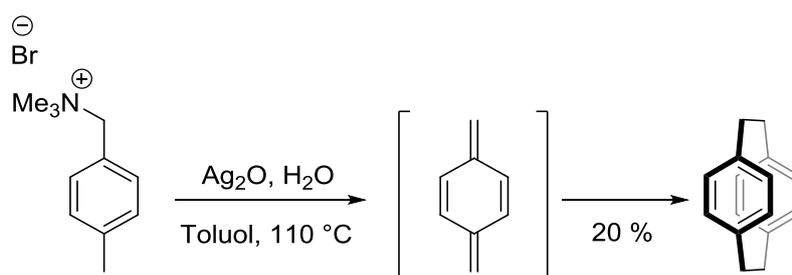


Abbildung 2: Synthese des [2.2]Paracyclophans durch eine *Hofmann*-1,6-Eliminierung und anschließender *Winberg*-Zyklisierung.<sup>[11]</sup>

Das [2.2]Paracyclophan ist heutzutage kommerziell erhältlich und bietet auf Grund der einfachen Verfügbarkeit ein geeignetes Ausgangsmaterial für eine Bibliothek an chiralen Verbindungen. Dies spiegelt sich in dem zunehmenden Einsatz von [2.2]Paracyclophanen als Katalysatoren, molekulare Bausteine oder Rezeptoren in der organischen Synthese verschiedenster Materialien wider.<sup>[14-19]</sup>

Für eine Disubstitution am aromatischen Grundgerüst des [2.2]Paracyclophans existieren sieben verschiedene Möglichkeiten, die in Abbildung 3 dargestellt sind. Es gibt sowohl symmetrische achirale Derivate, als auch durch geeignete Wahl des Substitutionsmusters dissymmetrische planar chirale Isomere. So werden *pseudo-ortho* und *pseudo-meta* disubstituierte planar chirale [2.2]Paracyclophanderivate durch Substitution an beiden Phenylebenen mit je einer funktionellen Gruppe pro Phenylebene erhalten.

Die kurze Ethylverbrückung verhindert eine Drehung der Phenylringe und liefert somit eine hohe Konformationsstabilität der Verbindung bei Raumtemperatur. Das *pseudo-ortho* 4,12- und das *pseudo-meta* 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan gehören für diese Arbeit auf Grund ihrer Chiralität zu den zentralen Bausteinen. Sie stellen quasi chirale *meta*- und *ortho*-disubstituierte Benzolderivate dar, so dass der Einfluss der chiralen Information in verschiedensten Fragestellungen untersucht werden kann.

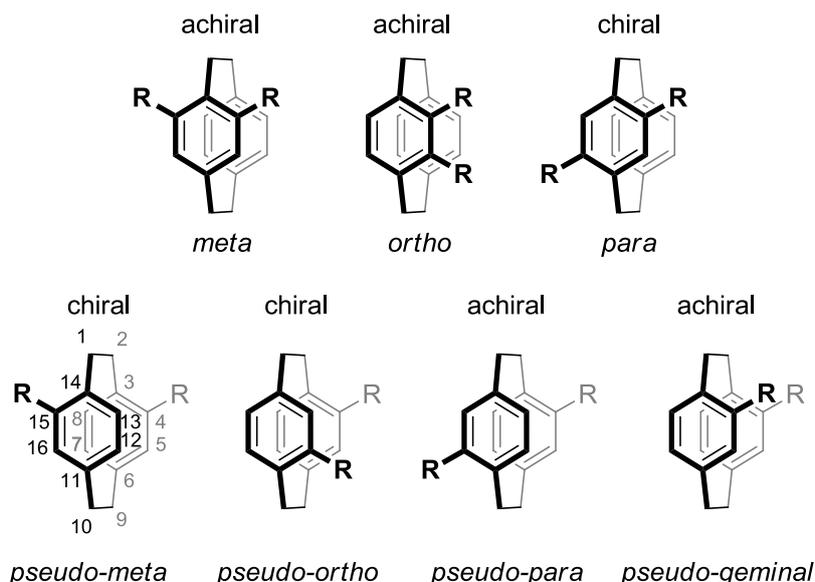


Abbildung 3: Disubstitutionsmuster und Nummerierung von [2.2]Paracyclophanen.

Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration der in dieser Arbeit verwendeten *pseudo-ortho* und *pseudo-meta* disubstituierten [2.2]Paracyclophanen wird am Allgemeinen der Einfachheit halber nun die Planarität der beiden Phenylringe angenommen, sodass diese parallel übereinander liegen. Die im unsubstituierten [2.2]Paracyclophan erhaltenen Spiegelebenen ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) werden in den *pseudo-ortho*, *pseudo-meta* und *para* disubstituierten [2.2]Paracyclophanen zu einer Chiralitätsebene  $z$ . Orthogonal zur Chiralitätsebene  $z$  liegen zwei weitere Chiralitätsebenen  $a$  und  $b$ , in denen sich je eine Phenylebene befindet. Eine der Chiralitätsebenen  $a$  oder  $b$  wird anhand der *Cahn-Ingold-Prelog*-Priorität (kurz: CIP) der Substituenten zur Referenzebene (bei  $R = R$  kann sowohl  $a$  als auch  $b$  als Referenzebene bestimmt werden). In Abbildung 4 wird die Chiralitätsebene  $a$  als Referenzebene gewählt. An dieser werden drei Atome zur Bestimmung der Konfiguration gewählt (1, 2, 3). Die Blickrichtung zur Bestimmung der Konfiguration erfolgt mittels eines Pilotatoms  $P$ , welches sich direkt verknüpft mit Atom 1 auf der Chiralitätsebene  $b$  befindet. Nun wird von diesem ausgehend die Priorität der Atome der Referenzebene  $a$  anhand der CIP-Regeln bestimmt.

Die Konfiguration des Moleküls wird durch die drei Atome mit der höchsten Priorität bestimmt, die nicht auf einer Geraden liegen. Der Index p der absoluten Stereoinformation verdeutlicht hierbei die planare Chiralität.

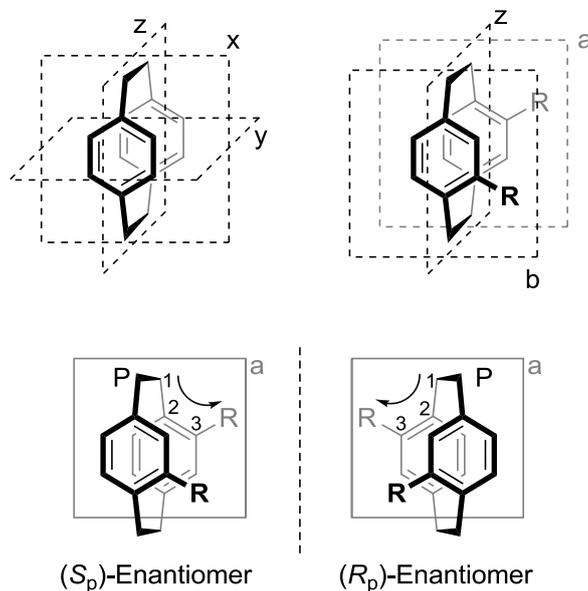


Abbildung 4: Spiegelebenen des [2.2]Paracyclophans und Generierung der Chiralitätsebenen z, a und b. Bestimmung der absoluten Konfiguration anhand des Pilotatoms P und CIP-Prioritäten.

## 1.2 Stereoselektive Synthese, Supramolekulare Chemie und Selbstorganisationsprozesse

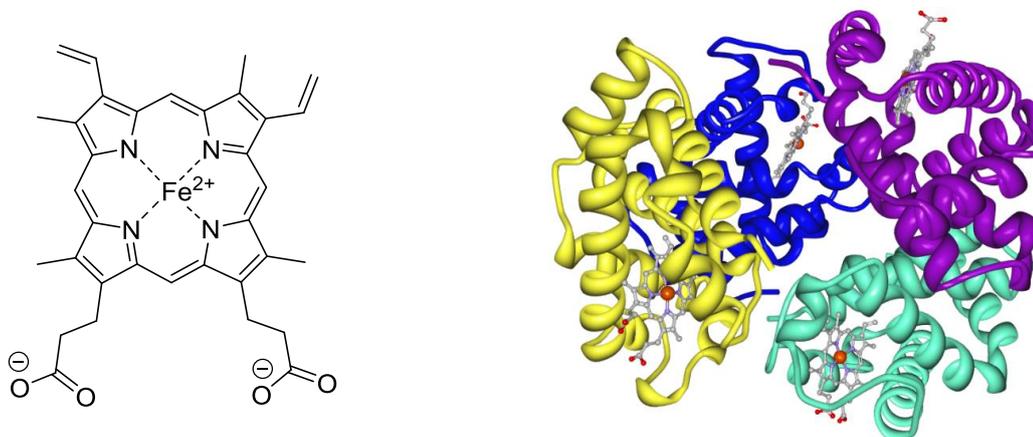
Die Natur zeigt einen nahezu unerschöpflichen Vorrat an bemerkenswerten Prozessen und Strukturen, der Chemikern zu neuen Ideen und Kreativität verhilft, aber auch neue Konzepte und Theorien erfordert, um diese Prozesse und Strukturen beschreiben, verstehen und auf künstliche Systeme übertragen zu können. Zu diesen zählen unter anderem der Aufbau und die Übertragung von Stereoinformation. Der Aufbau von Stereoinformation kann zum Beispiel mittels Benzolderivaten durch kovalente Bindungsbildung mit rotationsgehinderten Arylresten erfolgen, allerdings nur unselektiv.<sup>[20]</sup> Der Übergang von *meta*- und *ortho*-disubstituierten Benzolderivaten zu ihren chiralen [2.2]Paracyclophananaloga erlaubt die Untersuchung des Einflusses der planaren Chiralität im Hinblick auf die stereoselektive Knüpfung kovalenter Bindungen. Eine gezielte kovalente Bindungsbildung in der Peripherie des Derivates selbst, kann so zu einer substratkontrollierten diastereoselektiven Synthese werden und stellt ein interessantes Forschungsgebiet dar. Des Weiteren können *pseudo-ortho* 4,12- und *pseudo-meta* 4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophanderivate als

Liganden für die nicht-kovalente Bindungsbildung verwendet werden. So kann auch hier die Diastereoselektivität eines Selbstorganisationsprozesses und das Auftreten von Selbstsortierungseffekten untersucht werden. Um die zuletzt genannten Begriffe und die dazugehörigen Prozesse zu erläutern, wird im Folgenden auf deren Ursprung in der Supramolekularen Chemie eingegangen.

Die Supramolekulare Chemie ist ein Teilgebiet der Chemie, welches unter anderem auf ein tieferes Verständnis biologischer Systeme sowie die Entwicklung neuer Konzepte für innovative Materialien abzielt. Dieses Teilgebiet beschäftigt sich mit dem Zusammenschluss kleinerer molekularer Einheiten zu größeren Strukturen und Komplexen, die durch nicht-kovalente, reversible Bindungen zusammengehalten werden und wird von *Lehn* als „Chemie jenseits des Moleküls“ beschrieben.<sup>[21-22]</sup> Zu diesen sogenannten sekundären attraktiven Wechselwirkungen zählen unter anderem van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Ion-Dipol- und Ion-Ion-Wechselwirkungen. Darüber hinaus können auch indirekte supramolekulare Wechselwirkungen wie solvophobe Interaktionen oder Packungseffekte eine Rolle spielen.<sup>[23-25]</sup> Daraus resultierende Überstrukturen zeigen im Vergleich mit ihren einzelnen Bestandteilen häufig völlig neue Eigenschaften. Aus dieser Tatsache leitet sich die Motivation für die Generierung neuer artifizierender komplexer supramolekularer Systeme ab.

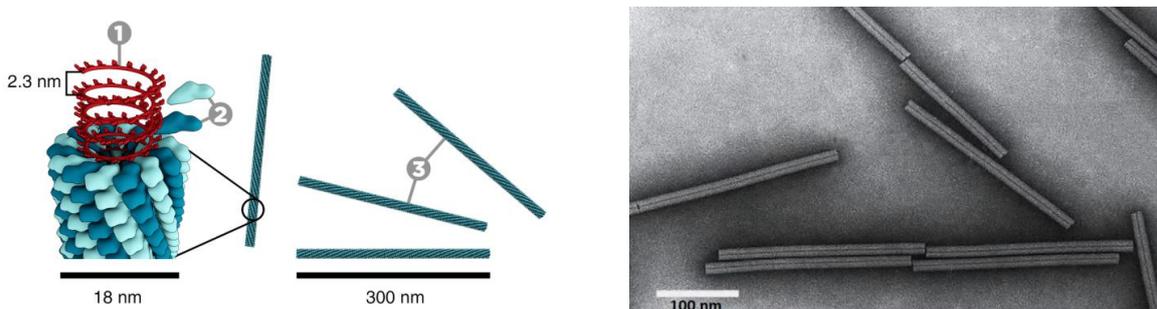
Neben dem wohl prominentesten Beispiel der Natur – der Selbstassemblierung der komplementären Nukleinsäurestränge über Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Nukleinbasen zu der bekannten DNS-Doppelhelix<sup>[26]</sup> – spielen metallorganische Strukturen wie der Hämoglobin-Eisen-Komplex ebenfalls eine zentrale Rolle (Abbildung 5).<sup>[27]</sup> Dieser ist für den Sauerstofftransport im Blut von Säugetieren verantwortlich und stellt eines der wichtigsten Beispiele für den biologischen Einsatz hochkomplexer, aus mehreren Bausteinen mittels supramolekularer Wechselwirkungen aufgebauter metallorganischer Systeme dar. Die Funktionalität des Proteinkomplexes rührt von den durch Liganden koordinierten Eisenionen und zeigt eine weitere supramolekulare Bindungsart: die Metallkoordination. Die metallosupramolekulare Chemie bietet den Reiz, dass die Gestalt der gebildeten Architekturen nicht nur von der Geometrie der eingesetzten Liganden, sondern zusätzlich durch das Ligandenfeld

(Koordinationsgeometrie) der verwendeten Metallionen beeinflussbar ist. Neben der geometrischen Komplementarität der Liganden ist die elektronische Komplementarität der Metallionen und der Liganden gemäß des HSAB-Konzepts<sup>[28]</sup> von großer Wichtigkeit und spielt auch für die Reversibilität der koordinativen Bindungen eine entscheidende Rolle.



**Abbildung 5:** Links: Hämstruktur und rechts: Kristallstruktur des Deoxyhämoglobins. Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, rot – Sauerstoff, dunkelorange - Eisen. Die vier Globin-Untereinheiten werden zur Übersichtlichkeit in verschiedenen Farben gezeigt: Hb  $\alpha$  – blau und türkis, Hb  $\beta$  – gelb und dunkelviolett.<sup>[27]</sup>

Die Untersuchung von Selbstorganisationsprozessen stellt heute eine wichtige Komponente der supramolekularen Chemie dar, die unter anderem dazu dient, ein umfassendes Verständnis von der selektiven Bildung von Aggregaten zu erlangen. Ein weiteres beeindruckendes natürliches selbstaggregierendes System stellt der in Abbildung 6 gezeigte stäbchenförmige Tabakmosaikvirus dar, bei dem unter definierten äußeren Bedingungen selektiv 2130 identische Proteinuntereinheiten entlang der Zucker-Phosphatreste eines rechtshändigen helikalen RNS-Stranges untereinander binden und einen zylindrischen Mantel einer Länge von circa 300 nm aufbauen.<sup>[29-33]</sup> Die Untersuchung solch komplexer Prozesse ist allerdings sehr aufwendig, weshalb kleinere Modellsysteme genutzt werden, um einen genaueren Einblick in die Bildung von Aggregaten zu erhalten.



**Abbildung 6:** Links ist die schematische Darstellung des Tabakmosaikvirus (© 2015) gezeigt: (1) RNS-Strang, (2) Proteinuntereinheiten und (3) Kapsid. Die Bilder wurden mit freundlicher Genehmigung von Dr. Thomas Spletstößer ([www.scistyle.com](http://www.scistyle.com)) und Elsevier – ScienceDirect übernommen.<sup>[32]</sup>

Selbstorganisationsprozesse können in kinetisch kontrollierte und thermodynamisch kontrollierte Prozesse eingeteilt werden. Kinetisch gesteuerte Selbstorganisationsprozesse führen auf Grund ihres schnellen und irreversiblen Reaktionsverlaufs oft zu Fehlbildungen in Komplexen, welche nicht behoben werden können. Als Folge dessen bilden sich nur in besonderen Fällen diskrete Aggregate. Während der Aggregation thermodynamisch kontrolliert verlaufender Selbstorganisationsprozesse hingegen können Fehler durch reversible dynamische Bindungsbildung des Komplexes korrigiert werden. Solche Prozesse sind dadurch in der Lage, zum thermodynamischen Minimum zu gelangen. Voraussetzung für diese Prozesse ist eine geometrische und interaktionelle Komplementarität der beteiligten Moleküle zueinander (zum Beispiel Größe, Form, sterischer Anspruch, Symmetrie und Bindungsstellen, wie zum Beispiel die Koordinationssphäre des Metalls), was durch geeignete Theorien genutzt werden kann, um eine Vorhersage der Struktur der sich bildenden supramolekularen Architekturen zu treffen.

Zum besseren Verständnis der Abläufe eines Selbstorganisationsprozesses ist es sehr hilfreich, theoretische Betrachtungen zu den möglichen Vorgängen anzustellen und die experimentellen Ergebnisse anhand dieser Betrachtungen zu klassifizieren. In Abbildung 7 sind drei Szenarien eines Selbstorganisationsprozesses für ein Zweikomponentensystem dargestellt.<sup>[34]</sup> Die genaue Beschreibung eines Multikomponentensystems bedarf genauerer Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten der Selbstorganisation, um die Güte des Prozesses zu bewerten. Verschiedene Forscher aus dem Feld der Supramolekularen Chemie entwickelten wertvolle Modelle für diese unterschiedlichen Szenarien:

Bei der Selbstorganisation eines Zweikomponentensystems, bei der ausschließlich 1:1-Aggregate gebildet werden, können drei Fälle unterschieden werden: die selektive Bildung von homomeren oder heteromeren Aggregaten sowie die einer statistischen Mischung von beiden (Abbildung 7).<sup>[35-36]</sup>

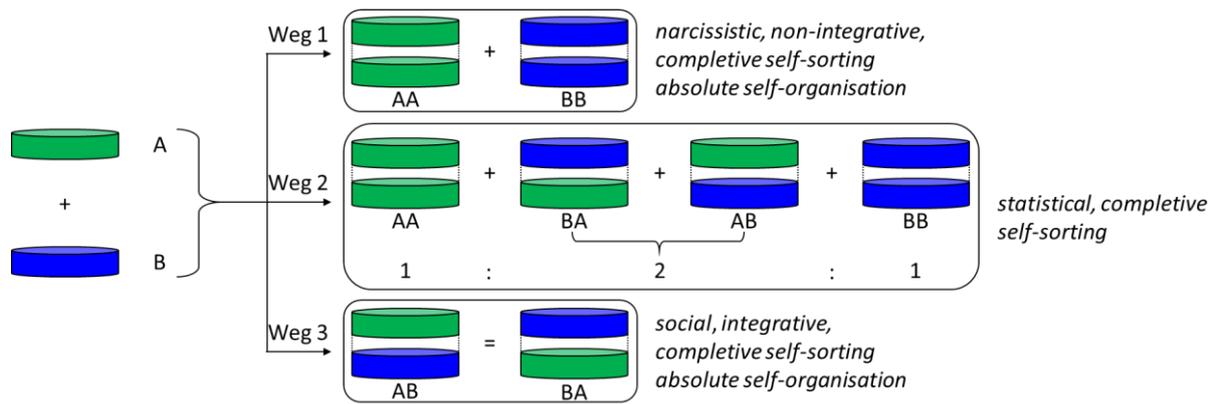


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Selbstorganisationsszenarien eines Zweikomponentensystems.<sup>[34]</sup>

Der Prozess nach Weg 1 wird als *narcissistic self-sorting*<sup>[37]</sup> oder auch *self-recognition*<sup>[38]</sup> bezeichnet und stellt den ersten Extremfall dar. Das andere Extrem, abgebildet in Weg 3, wird als *social self-sorting*<sup>[39]</sup> oder auch *self-discrimination*<sup>[39]</sup> bezeichnet. Weg 2 ist unselektiv und stellt die statistische 1:1:2-Mischung der drei möglichen Aggregate dar. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit ein *mixed self-sorting* zu erhalten, welches sich mit verschiedener Ausprägung zwischen der statistischen Mischung und einer reinen Selbstsortierung (*narcissistic* oder *social*) befindet. Um eine klare Abgrenzung zu den selektiven Extremfällen zu erhalten, etablierte *Stang* eine weitere Klassifizierung in *absolute* und *non-absolute self-organisation*.<sup>[40]</sup> Als *absolute self-organisation* werden die selektiven Fälle zu entweder nur homomere oder heteromere Spezies beschrieben. Als *non-absolute self-organisation* Szenario wird eine Mischung aus homomeren und heteromeren Spezies (*mixed self-sorting*) beschrieben. Diese Unterteilung reicht jedoch nicht aus, um die Extremfälle eines Multikomponentensystems, die weitestmöglich von einer statistischen Bildung aller möglichen Aggregate abweichen, genau zu beschreiben. Aus diesem Grund etablierte *Schalley* eine weitere Klassifizierung, das *integrative* oder *non-integrative self-sorting*.<sup>[41-42]</sup> Hierbei wird anhand der Anzahl der entstehenden Aggregate unterschieden. Befinden sich alle eingesetzten Komponenten in einem zusammenhängenden Aggregat, so trifft der Begriff *integrative self-sorting* zu. Im Gegensatz dazu steht das *non-integrative self-sorting*, wenn mehrere unterschiedliche Aggregate gebildet werden, die nicht alle eingesetzten Komponenten beinhalten. Demnach ist ein *narcissistic self-sorting* Prozess immer auch ein *non-integrative self-sorting*, wohingegen ein *social self-sorting* Prozess beide Fälle zeigen kann (*non-integrative* und *integrative self-sorting*). Eine weitere wichtige Gruppierung erfolgte durch *Schmittel*, der die unterschiedlichen Szenarien anhand der Verwendung aller eingesetzten Komponenten in

*completive* und *incomplete self-sorting* unterteilt.<sup>[43]</sup> Demnach sind Aggregate, die quantitativ aus allen Einzelkomponenten bestehen im Sinne eines *completive self-sortings* entstanden und Aggregate, die einen nicht vollständigen Umsatz zeigen, einem *incomplete self-sorting* zuzuordnen. Im Falle der Bildung eines metallosupramolekularen Aggregates wird hier das Metallsalz, auf Grund der andersartigen Bindungsmöglichkeiten und zwingenden Bindungsausübung für ein Aggregat jeglicher Art, als nicht vergleichbar mit den Ligandenkomponenten betrachtet und wird daher nicht als Komponente, sondern nur als Verbindungseinheit betrachtet, die durch gestrichelte Linien zwischen den einzelnen Ligandenkomponenten kenntlich gemacht ist.

Die Selbstorganisation einer Mehrkomponentenmischung in Bezug auf die Gestalt des entstehenden Aggregates kann mittels eines weiteren Ansatzes näher beschrieben werden. Der *Molecular-Library-Ansatz* (auch als *Directional-Bonding-Ansatz*<sup>[44-45]</sup> oder *Molecular Paneling*<sup>[46]</sup> bekannt) stellt ein häufig verwendetes Designprinzip für metallosupramolekulare Aggregate dar.<sup>[47-48]</sup> Es handelt sich um die Selbsterkennung von verbrückenden, gegebenenfalls auch mehrfach verzweigten, starren Liganden mit einem Bindungswinkel zwischen 60° und 180° und mindestens zwei monodentaten Koordinationseinheiten zur Bindung an koordinativ ungesättigte Übergangsmetallionen durch dative Wechselwirkungen. Die eingesetzten Metallzentren können daher koordinativ teilweise durch andere kinetisch inerte Liganden abgesättigt sein, um einen gewünschten Bindungswinkel zu erhalten. Das Zusammenspiel von der Ausrichtung der koordinierenden Gruppen der Liganden und den Bindungswinkeln der Metallzentren entscheidet so über die entstehende geometrische Struktur des Aggregates. Die Kombination verschiedener Bausteine (Liganden und Metallzentren) ermöglicht so eine große Anzahl von Komplexen unterschiedlichster zwei- und dreidimensionaler Geometrien.<sup>[49-54]</sup>

Ein eindrucksvolles Beispiel von *Stang* zeigt einen Selbstorganisationsprozess mit drei verschiedenen Liganden und einem teilweise koordinativ abgesättigten Metallzentrum, welches kurz nach Beginn der Selbstorganisation zunächst eine zufällige Mischung verschiedener Spezies zeigt, aus der mit der Zeit jedoch Aggregate im Sinne eines *narcissistic, non-integrative, completive self-sortings* und einer *absolute self-organisation* entstehen (Abbildung 8).<sup>[40]</sup> Diese zeigen die durch den vorher beschriebenen *Molecular-Library-Ansatz* bevorzugte Geometrie der Aggregate.

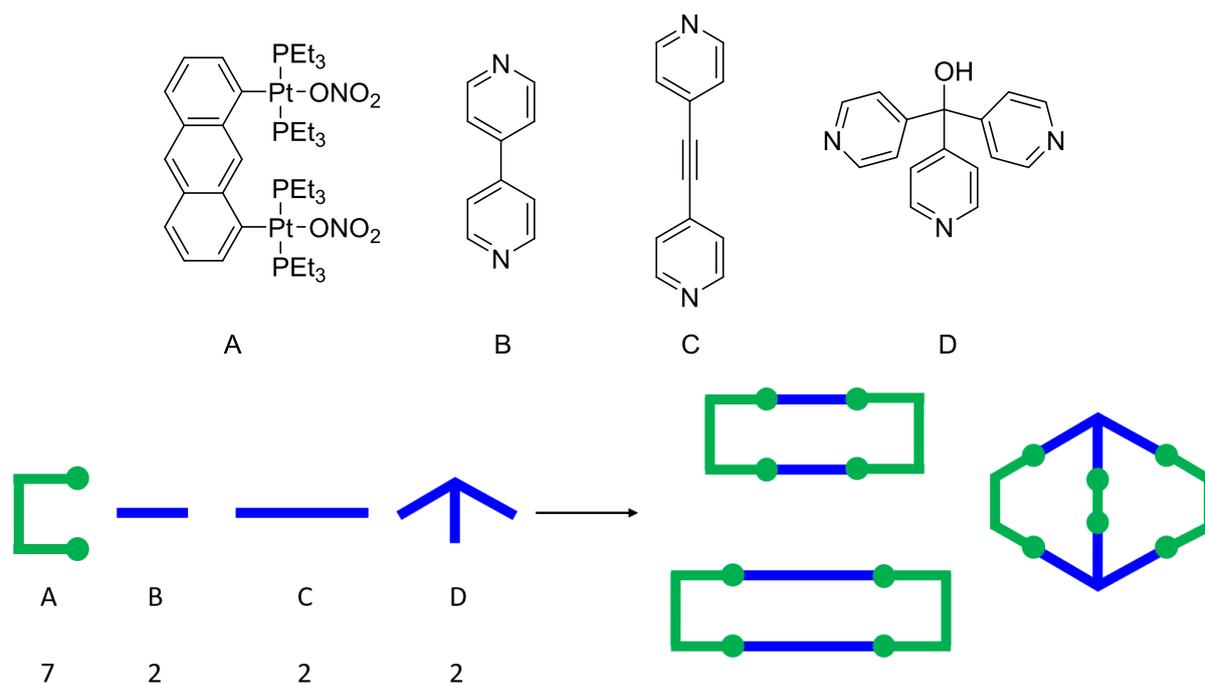


Abbildung 8: Selbstorganisationsprozess verschiedener Bausteine mit Selbsterkennung von Form und Größe der Liganden.<sup>[40]</sup>

Neben Größe und Form der Liganden kann auch der sterische Einfluss eine große Rolle bei der Bildung metallosupramolekularer Aggregate spielen. Durch Einführung geeigneter sterisch anspruchsvoller Gruppen am Liganden kann eine Selbstassemblierung, das heißt die Bildung homoleptischer Komplexe, wegen der sterischen Hinderung blockiert werden. An 1,10-Phenanthrolinderivaten wurden sterisch anspruchsvolle Gruppen in die Positionen 2 und 9 eingeführt, wodurch keine homomeren Komplexe mit Metallsalzen mehr möglich waren und nur noch heteroleptische Komplexe mit sterisch anspruchslosen, weniger gehinderten Liganden entstehen konnten. Dieses Konzept wurde von *Schmittel* und *Lüning* als das **HETPHEN**-Konzept (**H**eteroleptic **Bisphenanthroline** Complexation) bezeichnet und stellt eine Möglichkeit dar, durch sterische Wechselwirkungen heteroleptische Komplexe zu generieren.<sup>[55]</sup> Dieses Konzept lässt sich auch auf andere Ligandenmotive übertragen und wurde zum Beispiel von *Fujita*<sup>[56]</sup> und *Stang*<sup>[57]</sup> an verschiedenen Pyridinkomplexen gezeigt, wie sie in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt sind. Das erste Beispiel in Abbildung 9 zeigt ein heteroleptisches Aggregat, in dem sich die sterisch anspruchsvollen Liganden mit den Methylgruppen „aus dem Weg gehen“. Es bildet sich im Sinne eines *social, integrative, completive self-sortings* und einer *absolute self-organisation*. Die homoleptischen Aggregate bilden sich auf Grund des sterischen Anspruchs und der *Maximal-Site-Occupancy* Regel nicht aus.<sup>[58]</sup> Diese besagt, dass sich bevorzugt das kleinstmögliche Aggregat ohne zu großen

sterischen Stress bildet, in dem alle Koordinationsstellen der Metallzentren und der Liganden koordinativ abgesättigt sind.

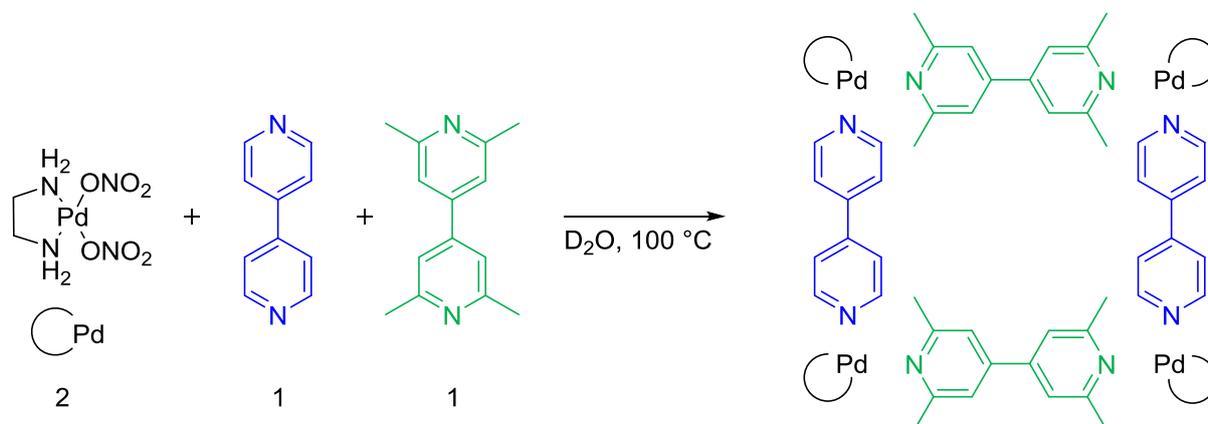


Abbildung 9: Selbstorganisationsprozess zweier Bausteine mit unterschiedlichem sterischen Anspruch.<sup>[56]</sup>

Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 10 gezeigt in dem ein Ligand mit zwei verschiedenen Bindungseinheiten unterschiedlichen sterischen Anspruchs eingesetzt wurde. Der Ligand bildet mit *cis*-geschütztem Platin(II)ionen so selektiv nur das Isomer A mit der geringsten sterischen Hinderung.

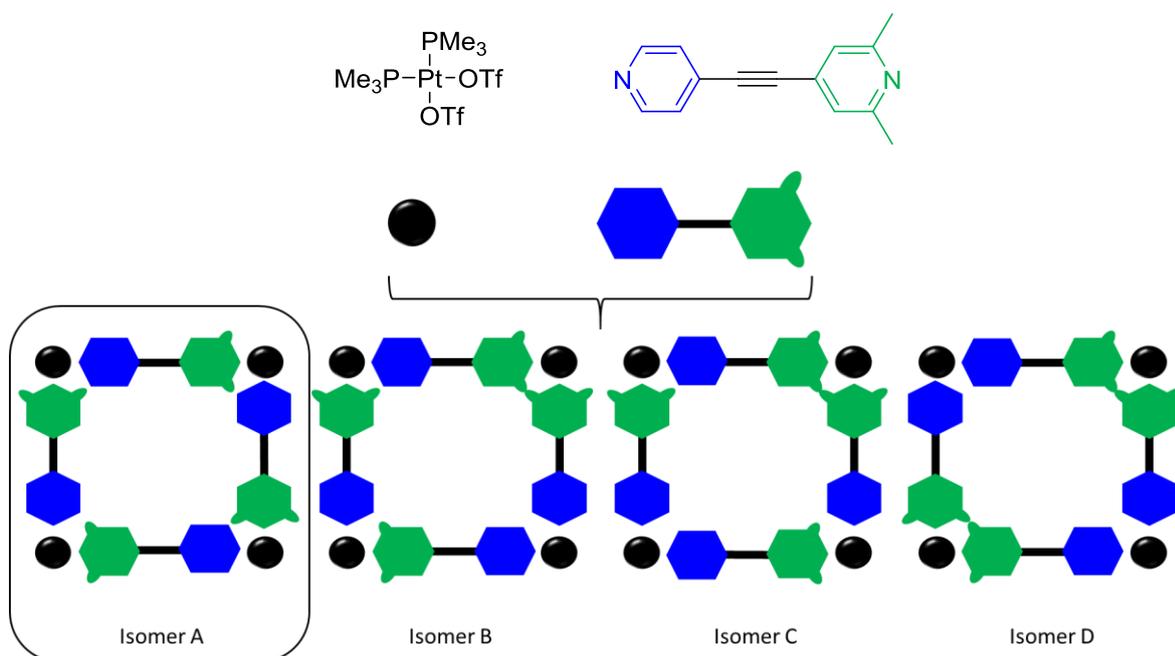


Abbildung 10: Selbstorganisationsprozess eines Bausteins mit zwei verschiedenen Bindungseinheiten, bei dem ausschließlich Isomer A entsteht.<sup>[57]</sup>

Bisher konnte gezeigt werden, dass Selbstorganisationsprozesse von Metallzentren und Liganden unterschiedlicher Größe, Art und Anzahl der Donoratome, Symmetrie sowie ungleichem sterischen Anspruch durch verschiedene Konzepte und Theorien gut beschrieben werden kann und die entstehenden Strukturen oft vorhersagbar sind. Was ist

nun, wenn diese Konzepte nicht mehr greifen, weil andere Faktoren einen Einfluss auf die Prozesse erhalten?

Dies ist zum Beispiel bei chiralen Bausteinen der Fall, da racemische Liganden sich weder in ihrer Größe, Form noch ihren Bindungsstellen, sondern nur in ihrer relativen räumlichen Orientierung unterscheiden. Die chirale Selbstorganisation und Selbstsortierung chiraler Liganden im Hinblick auf die Diastereoselektivität der Bildung supramolekularer Komplexe stellt daher eine besondere Herausforderung dar, da alle bisher erfolgreich genutzten Konzepte nicht recht greifen. Zudem bietet der Ansatz, enantiomerenreine Liganden zu verwenden, um chirale Aggregate herzustellen, den Vorteil, dass die Konfiguration des Liganden bereits vorgegeben ist und dadurch eine Racematbildung während der Aggregation ausgeschlossen ist. Obwohl der Einsatz chiraler Liganden den Aufwand bei der Synthesearbeit deutlich erhöht, ist der Ansatz trotzdem durchaus lohnenswert. Durch den Einsatz verschiedenster Rückgrate und deren Modifizierung kann eine Vielzahl neuer funktionaler chiraler Strukturen wie Reaktionskammern,<sup>[59-60]</sup> Rezeptoren<sup>[61]</sup> und Sensoren<sup>[62]</sup> dargestellt werden.

Der Einfluss verschiedener, starrer Grundgerüste und Bindungseinheiten (zum Beispiel BINOL, Spirobifluoren, Tröger'sche Base und [2.2]Paracyclophan) auf die diastereoselektive Selbstorganisation metallosupramolekularer Aggregate wurde bereits umfangreich erforscht. Trotzdem kann bis heute der Ablauf eines chiralen Selbstsortierungsprozesses nur schwer vorhergesagt, jedoch durch gewisse Vorgaben zumindest ein wenig beeinflusst werden. Es bedarf der feinen Variation von dirigierenden Faktoren, wie Bindungswinkeln, sterischem Anspruch, Flexibilität und Größe, um die gewünschte Stereoselektivität zu erhalten, was das Gebiet der chiralen Selbstsortierung zu einer anspruchsvollen Aufgabe macht. Durch den Einsatz von chiralen  $C_2$ -symmetrischen Liganden kann der Aufwand jedoch bedeutend verringert werden. Der wohl wichtigste Vorteil ist, dass die Anzahl an möglichen Stereoisomeren der Komplexe von dissymmetrischen Liganden im Vergleich zu asymmetrischen Liganden überschaubar bleibt. Des Weiteren resultiert durch das Vorhandensein von homotopen Gruppen nur eine geringere Anzahl an NMR-Signalen, die eine Auswertung deutlich erleichtert. Liganden mit derartigen stereochemischen Eigenschaften vereinfachen demnach die Untersuchung der chiralen Selbstsortierung und finden daher häufig Verwendung. Das *pseudo-ortho* 4,12- und das *pseudo-meta*

4,15-disubstituierte [2.2]Paracyclophan bringen solche Eigenschaften mit und passen mit den Bindungswinkeln der zwei Substituenten von circa  $120^\circ$  und  $60^\circ$  sehr gut zu dem eingangs vorgestellten (metallo-) supramolekularen Designprinzip (*Molecular-Library-Ansatz*) und bekannten anderen Ligandensystemen, die bereits in der Literatur erfolgreich für die Untersuchung von Selbstsortierungsprozessen verwendet wurden.<sup>[63]</sup>

## 2. Fragestellungen und Ziele der Arbeit

Disubstituierte Benzolliganden sind häufig in der Literatur vertreten und zeigen ein breites Anwendungsspektrum.<sup>[64-73]</sup> Die Übertragung der *ortho*- und *meta*-Substitutionsmuster auf das [2.2]Paracyclophan resultiert in *pseudo-ortho* 4,12- und *pseudo-meta* 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen als planar chirale, disubstituierte Benzolanaloga. In dieser Arbeit soll die planare Chiralität genutzt werden, um die Selektivität weitergehender kovalenter und nicht-kovalenter Bindungsbildung zu beeinflussen. Hierfür bieten sich verschiedene Fragestellungen in unterschiedlichen Themengebieten an:

- I. Kann eine definierte planar chirale Konfiguration eine bestimmte axial chirale Konfiguration einer Aryl-Aryl-Bindung am [2.2]Paracyclophanrückgrat induzieren?
- II. Kommt es bei der Selbstorganisation von metallosupramolekularen Aggregaten aufgrund der planaren Chiralität der eingesetzten Liganden zu chiralen Selbstsortierungseffekten?
- III. Können chirale Mehrkomponentenkomplexe aus den vorher eingesetzten planar chiralen Liganden untereinander oder durch Kombination mit achiralen Liganden generiert werden?
- IV. Kann eine Stabilisierung von Iodoniumionen in einer chiralen Umgebung erfolgen?

Ziel dieser Arbeit ist es die vier Fragestellungen mittels verschiedenen *pseudo-ortho* 4,12- und *pseudo-meta* 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophanen zu beantworten und wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der planare Chiralität im Vergleich zu ihren achiralen Benzolanaloga zu erlangen.

### 3. Ergebnisteil

#### 3.2 Atropisomerie

##### 3.2.1 Kurze Einführung und Motivation

Die planare Chiralität des [2.2]Paracyclophans wird häufig in der asymmetrischen Katalyse genutzt, da eine Vielzahl von chiralen [2.2]Paracyclophan-Derivaten mit geringem Zeitaufwand und in guten Ausbeuten zugänglich ist.<sup>[14,74,18]</sup> Die Synthese neuer Derivate sowie ihre Untersuchung in Bezug auf ihr katalytisches Potential und ihre Stereoselektivität machen einen großen Teil aktueller Forschungsgebiete aus.<sup>[75-78]</sup> So bietet das [2.2]Paracyclophan beispielsweise die Möglichkeit durch den Aufbau von Aryl-Aryl-Bindungen mit verschiedenen Motiven in räumlicher Nähe zu dem Grundgerüst stereoselektiv ein oder zwei stereogene Achsen in das Gerüst einzubauen. Neben der stereogenen Ebene könnte somit auch noch das Element der Atropisomerie in eine Verbindungsklasse integriert werden. Dies könnte zu verbesserten Eigenschaften für Katalysatoren,<sup>[79-81]</sup> die enantioselektive Erkennung<sup>[82-83]</sup> und pharmakologische Verwendungen führen.<sup>[84-86]</sup>

Der Begriff der Atropisomerie wurde 1933 von *Kuhn*<sup>[87]</sup> geprägt und ist aus dem Altgriechischen abgeleitet, wobei  $\alpha$  (a) für nicht und  $\tau\rho\acute{o}\pi\omicron\varsigma$  (tropos) für drehbar steht.<sup>[88]</sup> Die am häufigsten untersuchten Moleküle sind Biaryl- und Triaryl-Systeme.<sup>[89]</sup> Im Fall von Biarylsystemen müssen, wie zum Beispiel bei der axialen Chiralität von BINOL, eine stabile Achse und verschiedene funktionelle Gruppen an beiden Seiten dieser Achse vorhanden sein,<sup>[90-91]</sup> die eine freie Rotation behindern. Demnach darf, wie in Abbildung 11 dargestellt, A beziehungsweise C nicht die gleiche funktionelle Gruppe darstellen wie B beziehungsweise D; allerdings kann A gleich D und C gleich B sein. Folglich darf der zum Beispiel durch eine Kreuzkupplung eingefügte Phenylring keine C-Symmetrie aufweisen. Im folgenden Schema wurde angenommen, dass C eine höhere CIP-Priorität hat als D und B eine höhere als A. Somit kann die Stereoinformation der axialen Chiralität durch *M* für eine linksdrehende Achse und *P* für eine rechtsdrehende Achse ausgedrückt werden.

Die Konfigurationsstabilität der Konformere ist von der Rotationsbarriere der Aryl-Aryl-Einfachbindung abhängig, die durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position erhöht werden kann und somit durch geeignete Substituenten beeinflussbar ist. Die physikochemische Charakterisierung der einzelnen Atropisomere beinhaltet verschiedenste Techniken wie zum Beispiel temperaturabhängige NOESY-NMR-Spektroskopie, HPLC-Analyse, CD-Spektroskopie als auch DFT-Rechnungen.<sup>[92-96]</sup>

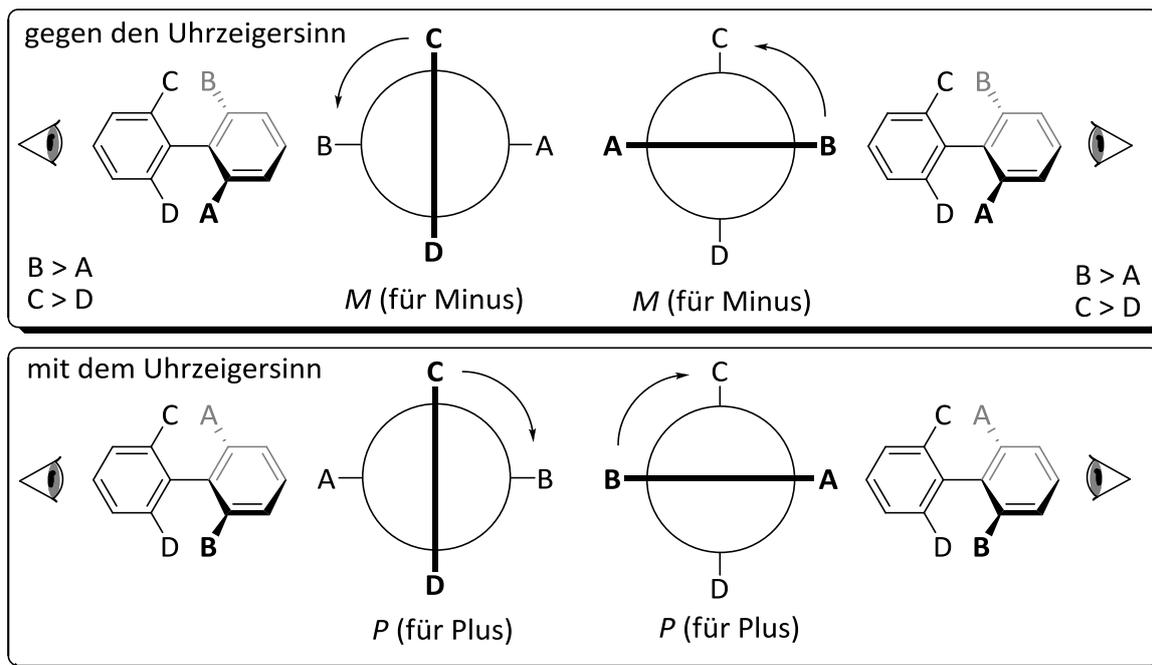


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Nomenklatur von Atropisomeren. Die Prioritäten der Substituenten wurden willkürlich bestimmt. Die Konfigurationsbestimmung erfolgt nach CIP.

In der Literatur finden sich Anwendungen von Atropisomere in den Bereichen Katalyse und Naturstoffen bis hin zur Erkennung von Ammoniumionen.<sup>[97,85,98-99]</sup> Viele biologisch aktive Substanzen beinhalten Atropisomere, weshalb ihre exakte Charakterisierung unerlässlich ist, um mögliche Konformationsänderungen durch zu geringe Rotationsbarrieren zu studieren, bevor diese als Pharmaprodukte Anwendung finden können.<sup>[100-103]</sup> Häufig wird BINOL als axial chiraler Grundbaustein verwendet und mit geeigneten funktionellen Gruppen wie zum Beispiel 2-Methylnaphthalin versehen, um insgesamt drei stereogene Achsen zu erhalten, die die stereoselektive Katalyse positiv beeinflussen.<sup>[95,81]</sup> Die Kombination von planarer Chiralität und axialer Chiralität ist außerhalb der Arbeitsgruppe *Lützen* bisher jedoch noch nicht literaturbekannt.

### 3.2.2 Planare Chiralität kombiniert mit axialer Chiralität

Bereits in einigen orientierenden früheren Arbeiten konnten *Vogelsang* und *Pyka* zeigen, dass sowohl *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungen als auch *Negishi*-Kreuzkupplungen von *pseudo-ortho* als auch *pseudo-meta* disubstituierten [2.2]Paracyclophanen mit entsprechenden Kupplungspartnern jeweils diastereoselektiv verlaufen.<sup>[104-105]</sup> *Pyka* brachte *ortho*-substituierte Phenylringe mit verschiedenen großen Substituenten an das [2.2]Paracyclophangerüst an.<sup>[105]</sup> Erste Untersuchungen zeigten, dass die Substituenten (getestet wurden sowohl Methyl als auch Methoxy) stets vom Innenraum des [2.2]Paracyclophangerüsts nach außen zeigen (Abbildung 12, Isomer A). Der entsprechende Nachweis erfolgte mittels 2D-NOESY-NMR-Experimenten. Um die Diastereoselektivität noch besser zu verstehen, wurden weitere Systeme mit anderen Substituenten (Fluor und Cyan) hergestellt. Auf Grund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der verschiedenen Substituenten ist eine Änderung der Diastereoselektivität der Kupplungsreaktion denkbar. Bisher wurden jedoch noch keine 2D-NOESY-NMR-Experimente durchgeführt, die Aufschluss über die Konfiguration dieser Verbindungen und die Diastereoselektivität ihrer Bildung geben würden. Um solche Untersuchungen in dieser Arbeit fortzuführen, wurden alle Moleküle anhand der bestehenden Synthesevorschriften nochmals synthetisiert und die Diastereoselektivität der Reaktionen eingehender analysiert. Ausgehend von dem enantiomerenreinen Edukt ist prinzipiell die Bildung von drei Diastereomeren möglich: (A)  $S_p, M, M$  (out-out-Isomer), (B)  $S_p, P, M = S_p, M, P$  (in-out-Isomer) und (C)  $S_p, P, P$  (in-in-Isomer). Im Falle der Verwendung eines racemischen Edukts entstehen zusätzlich noch deren Enantiomere (A')  $R_p, P, P$  (out-out-Isomer), (B')  $R_p, M, P = R_p, P, M$  (in-out-Isomer) und (C')  $R_p, M, M$  (in-in-Isomer). Alle Möglichkeiten sind in Abbildung 12 dargestellt.

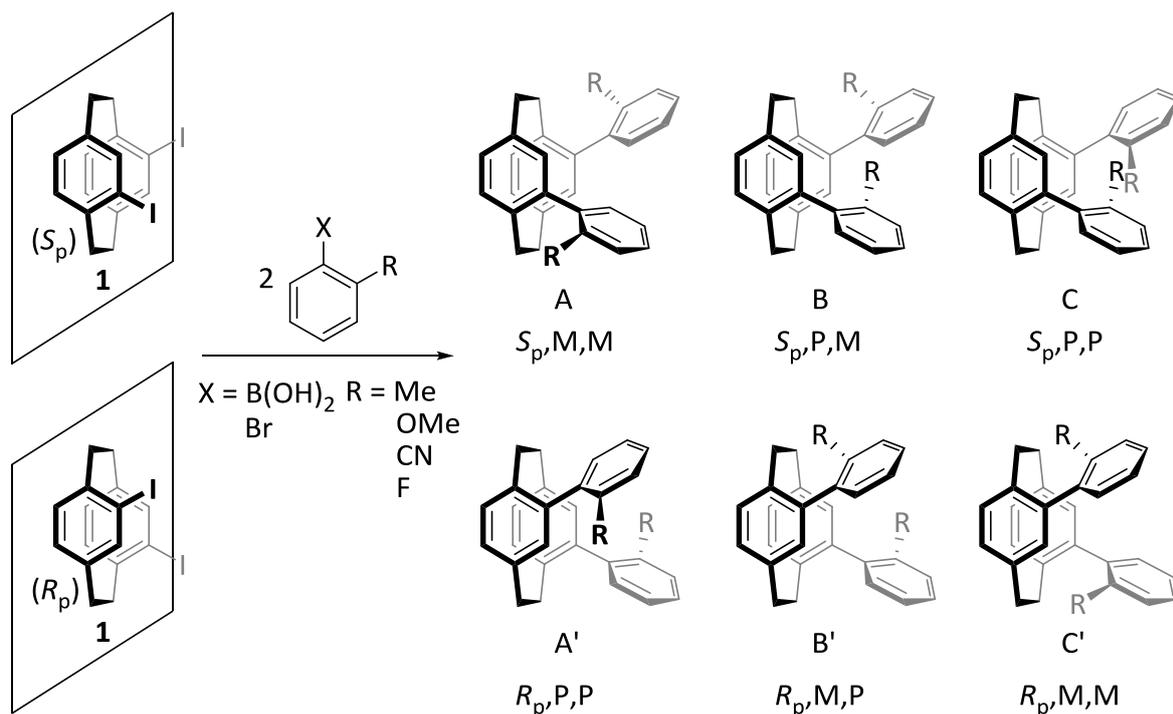


Abbildung 12: Jeweils drei Möglichkeiten der axialen Chiralität ausgehend von dem literaturbekannten ( $R_p$ )- beziehungsweise ( $S_p$ )-4,12-Diiod[2.2]paracyclophan  $1^{[106]}$ .

### 3.2.2.1 Fluorsubstituent

Einen ersten Anhaltspunkt über die Konfiguration und Konformation des entstandenen 4,12-Bis(2-fluorphenyl)[2.2]paracyclophans (*rac*)-**2** gibt die Symmetrie des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Es handelt sich bei dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um ein vereinfachtes Spektrum, da nur ein Signalsatz mit doppelten Integralen zu sehen ist. Ein solches Spektrum kann durch die Symmetrie des [2.2]Paracyclophangerüsts ein Hinweis auf  $C_2$ -symmetrische Strukturmöglichkeiten oder ein Resultat einer sehr schnellen intramolekularen Bewegung sein, wodurch nur ein gemittelter Signalsatz zu sehen ist. Um dies genauer zu untersuchen wurden Hoch- und Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Tieftemperaturmessungen bis zu  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  (Gerätminimum) zeigten keinerlei Aufspaltung der Signale, lediglich eine Verschiebung. Hochtemperaturmessungen bis  $+100\text{ }^\circ\text{C}$  (Gerätmaximum) wurden ebenfalls aufgenommen und zeigten eine leichte Verschiebung der Signale und neue Signale im Tieffeld. Anschließend wurde die Probe für bis zu acht Tage bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  in Tetrachlorethan erwärmt. In Abbildung 13 ist zu erkennen, dass neue Signale im Tieffeld entstehen und das Grundrauschen des Spektrums zunimmt. Die neuen Signale passen weder zu den erwarteten Integralen noch Kopplungsmustern der denkbaren Diastereomeren. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich eher um eine Zersetzung der Probe handelt. Der

Temperaturbereich von  $-100$  bis  $+120$  °C reicht demnach nicht aus um eine schnelle intramolekulare Bewegung sichtbar zu machen.

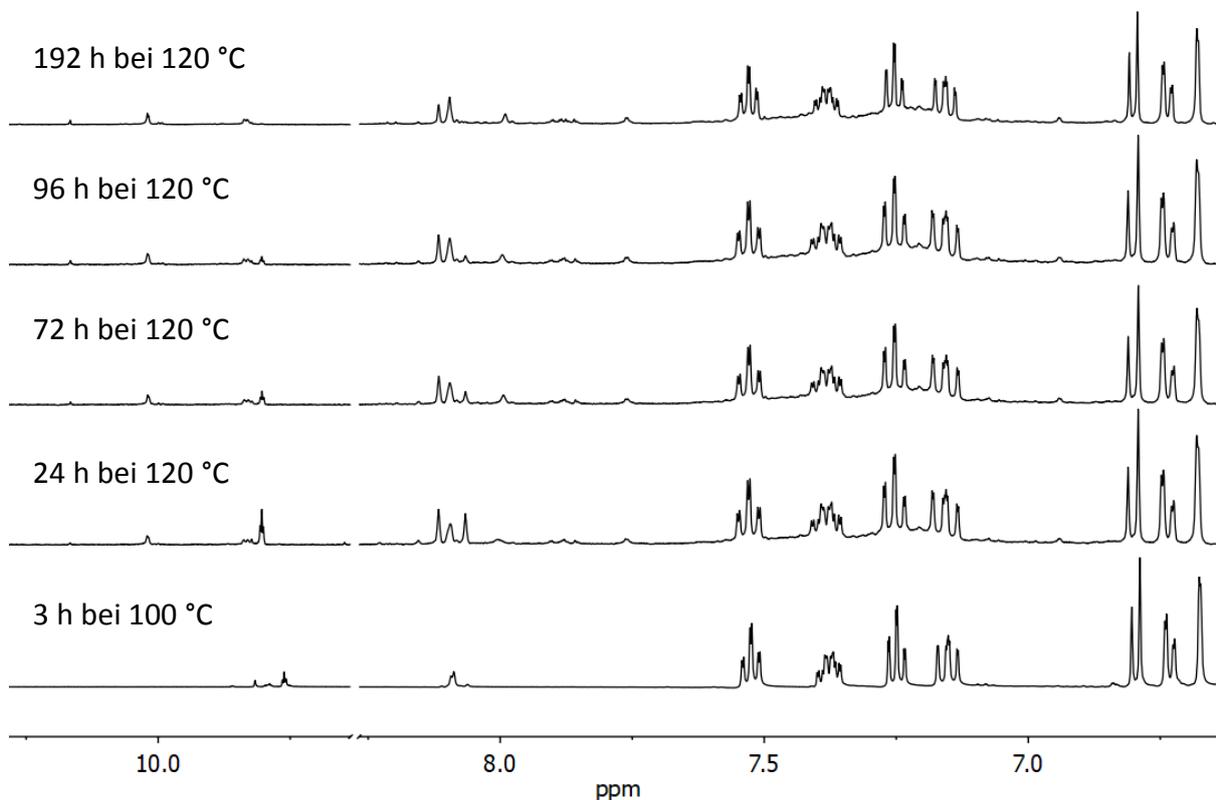


Abbildung 13: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (rac)-2 in Tetrachlorethan- $d_2$ , 298 K, 400 MHz (oberstes Spektrum bei 500 MHz) nach Temperierung bei 120 °C und 100 °C. Von unten nach oben: Temperierung 3 h bei 100 °C, 24 h, 72 h, 96 h und 192 h bei 120 °C.

Um die räumliche Nähe des Fluoratoms und H-18 mit den Wasserstoffatomen des [2.2]Paracyclophangerüsts zu untersuchen, wurden  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektren und heteronukleare  $^1\text{H}, ^{19}\text{F}$ -HOESY-Spektren zur Bestimmung der dipolaren Kopplung gemessen, da die Häufigkeit von  $^{19}\text{F}$  ausreicht, um ein solches heteronukleares Experiment durchzuführen.<sup>[107]</sup> Diese Experimente beruhen auf dem *Nuclear Overhauser Effect* (NOE, *Kern-Overhauser-Effekt*) und zeigen ein Signal bis zu einem Abstand von  $< 5$  Å.

Die Identifizierung der einzelnen Wasserstoffatome der Ethylenbrücken erfolgte anhand eines 2D- $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Experiments. Das in Abbildung 14 dargestellte Spektrum zeigt die Zuordnung der zur rechten Seite des [2.2]Paracyclophangerüsts zeigenden Wasserstoffatome (1/9 und 2/10) sowie die zur linken Seite zeigenden Wasserstoffatome (1'/9' und 2'/10').

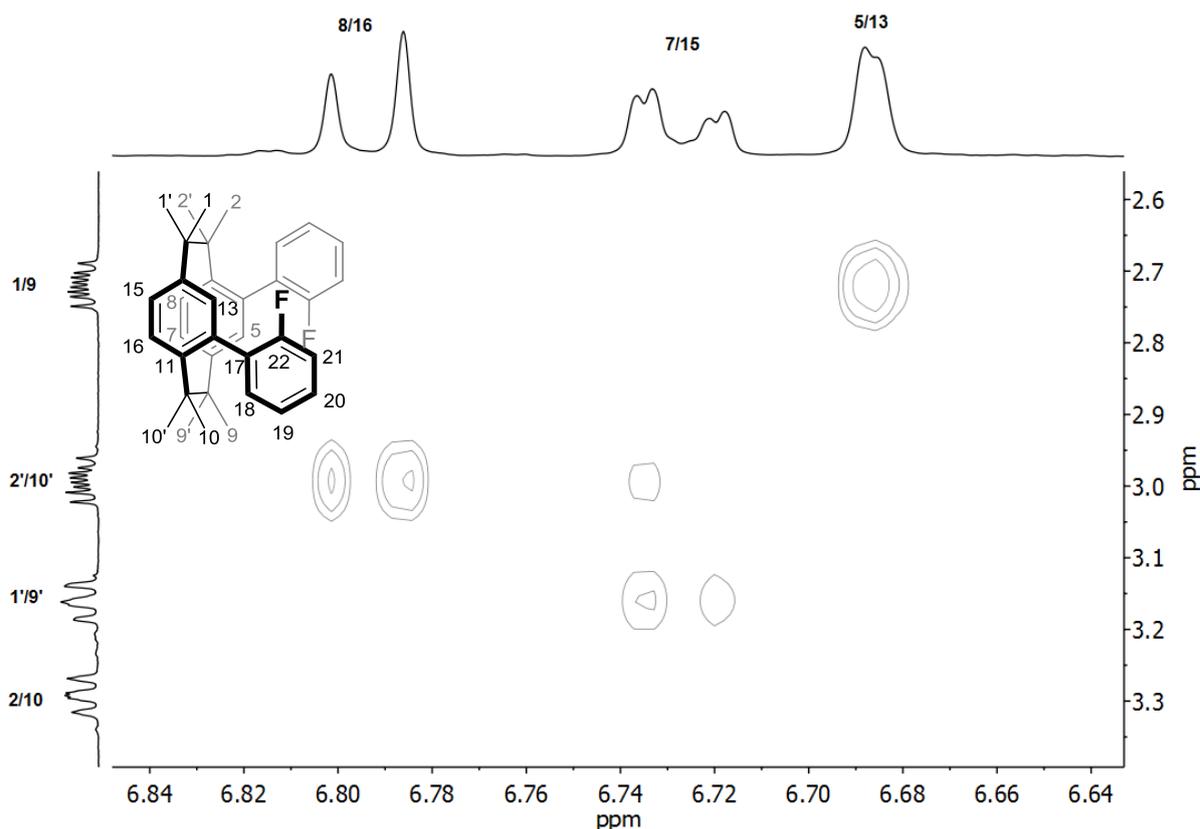


Abbildung 14:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY von *(rac)*-2 in Chloroform- $d_1$ , 298 K, 500 MHz für die Zuordnung der rechten und linken Wasserstoffatome des [2.2]Paracyclophangerüsts.

Die Signale von H-5 beziehungsweise H-13 weisen eine Kopplung zu H-18, dem Wasserstoffatom in *meta*-Stellung zum Fluorsubstituenten, auf (Abbildung 15). Ein Vergleich der Abstände aus Abbildung 17 zeigt, dass es sich bei einem out-out-Isomer A um einen geeigneten Abstand von H-5 und H-13 zu H-18 für ein sichtbares NOE-Signal handelt. Bei dem in-in-Isomer C handelt es sich nur bei H-5 um einen geeigneten Abstand. Eine Auftrennung der Signale H-5 und H-13 kann auf Grund der Symmetrie des Moleküls und der daraus resultierenden magnetischen Äquivalenz der Signale nicht erfolgen, weshalb dieses NOE-Signal aus Abbildung 15 keine konkrete Zuordnung erlaubt. Die möglichen Kombinationen aus Tabelle 1 verdeutlichen diese Schlussfolgerung.

Tabelle 1: Vereinfachte Darstellung der Konfigurationen und den sichtbaren NOE-Signalen von H-5 und H-13 zu H-18.

Atome	Konfiguration	Abstand ist ausreichend	} Signalüberlagerung
H-5 zu H-18	in	✓ (3,5 Å)	
H-5 zu H-18	out	✓ (3,6 Å)	
H-13 zu H-18	in	✗ (5,8 Å)	
H-13 zu H-18	out	✓ (1,9 Å)	

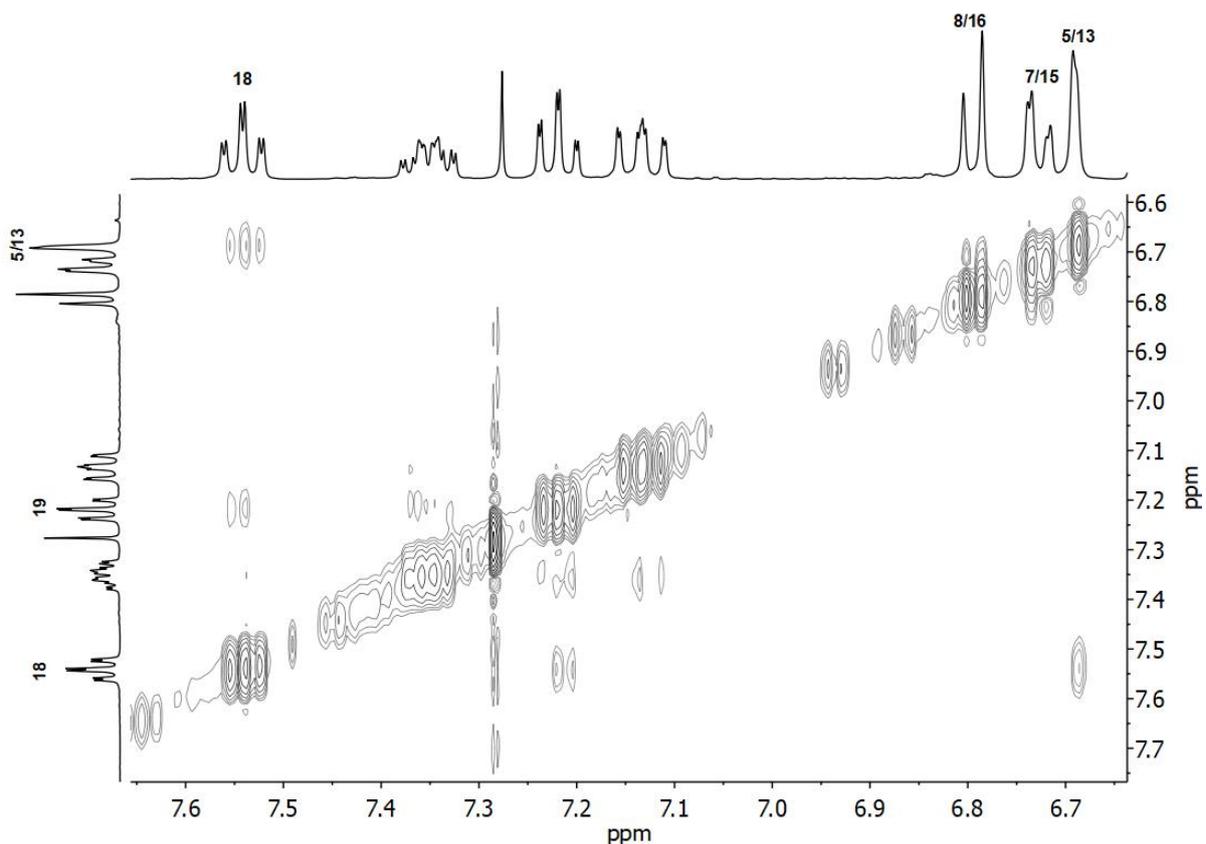


Abbildung 15:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY von (*rac*)-2 in Chloroform- $\text{d}_1$ , 298 K, 500 MHz, NOE-Signale für H-18 mit H-5, H-13 und H-19.

In Abbildung 16 ist das  $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum mit den Kreuzsignalen von H-18 mit den rechten Wasserstoffatomen H-2, H-10 und H-1, H-9 abgebildet. Die Kopplung von H-18 zu H-2 und H-10 stellt sich ebenfalls als nicht aussagekräftig heraus, da beide Isomere (out-out-Isomer A und in-in-Isomer C) ein NOE-Signal zeigen sollten (vergleiche hierzu Abbildung 17). Das ausschlaggebende Signal ist bei H-1 beziehungsweise H-9 zu erkennen. Laut den Abstandmessungen aus Abbildung 17 ist nur ein NOE-Signal von H-18 zu H-1 für das out-out-Isomer A sichtbar (2,4 Å). Der Abstand für das in-in-Isomer C ist mit 5,6 Å zu groß. Demnach ist keiner der zwei Arylringe mit seinem Substituenten nach innen (in-Konfiguration) gedreht. Dies schließt die Bildung des in-out-Isomers B und des in-in-Isomers C aus und lässt nur eine out-out-Konfiguration zu.

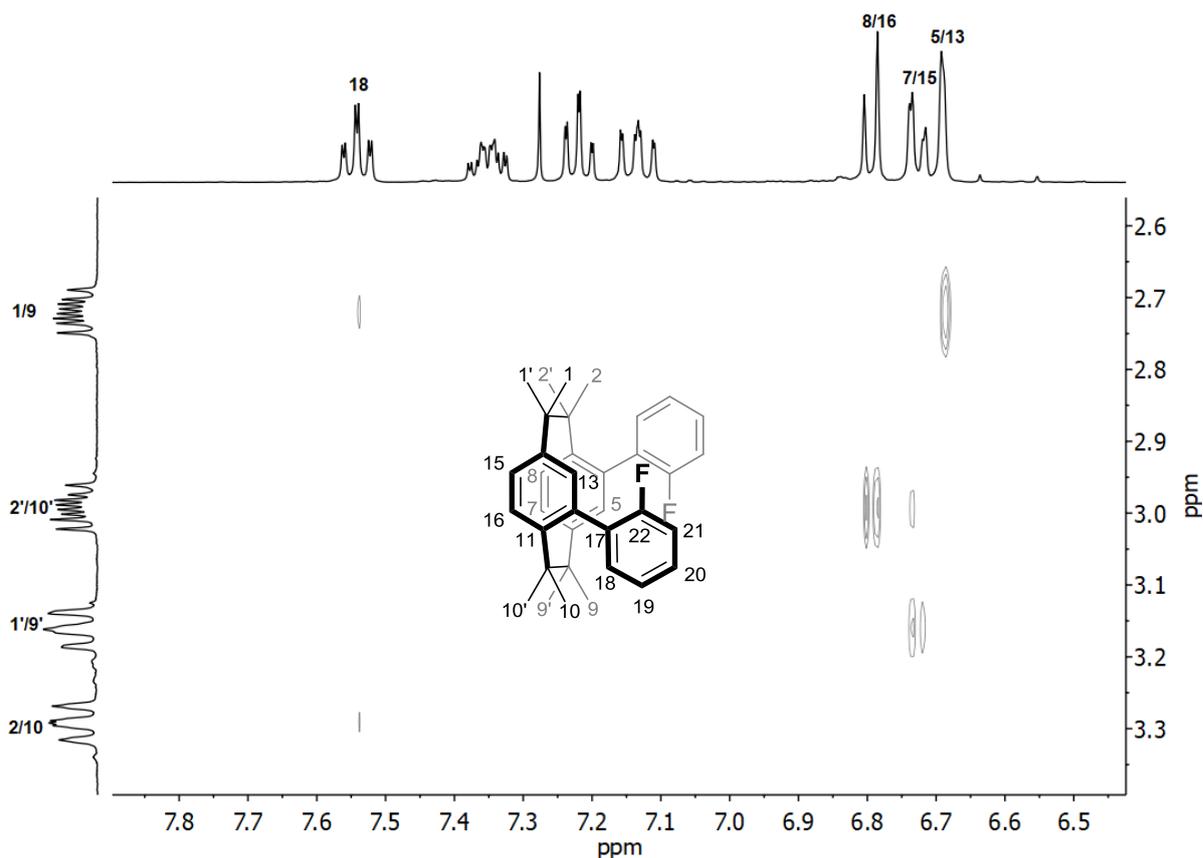
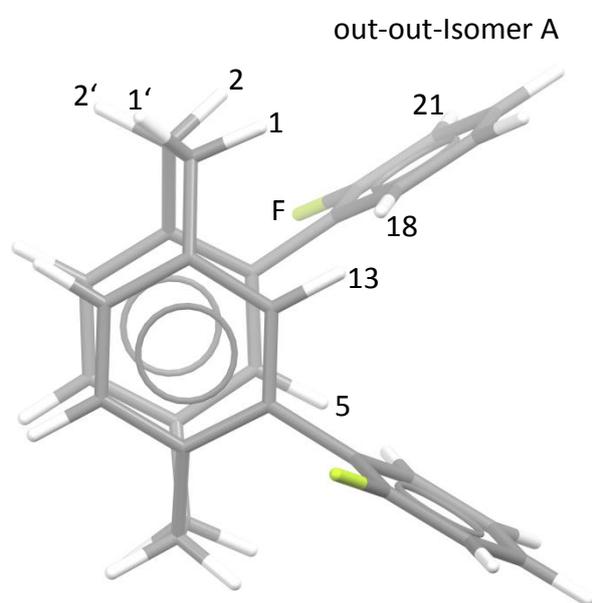


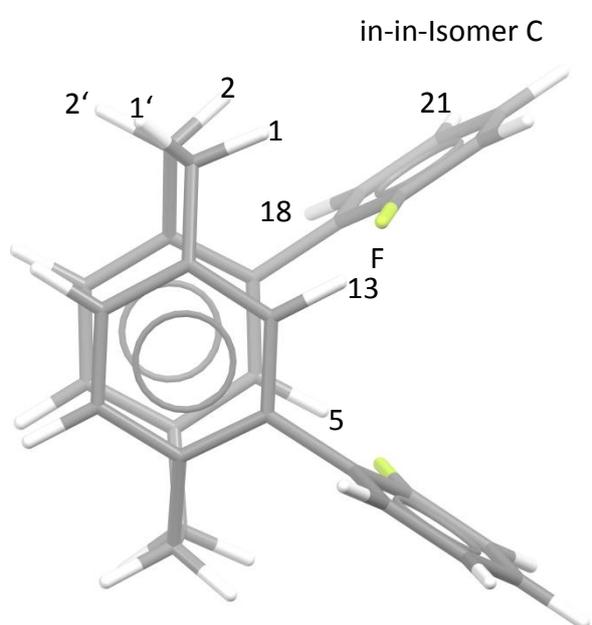
Abbildung 16:  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY von (*rac*)-2 in Chloroform- $d_1$ , 298 K, 500 MHz der rechten und linken Wasserstoffatome des [2.2]Paracyclophangerüsts und des Signals H-18 und der [2.2]Paracyclophanprotonen.

Einen weiteren Hinweis auf die Diastereoselektivität der Kupplungsreaktion zeigt die räumliche Lage des Fluorsubstituenten, welche durch ein heteronukleares  $^1\text{H}, ^{19}\text{F}$ -HOESY-NMR-Experiment genauer betrachtet werden kann. In Abbildung 18 wird das 1D-HOESY-Spektrum im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gezeigt. Es wird deutlich, dass das Fluoratom erwartungsgemäß den stärksten NOE-Effekt mit dem Wasserstoffatom in *ortho*-Stellung H-21 zeigt, dicht gefolgt von dem Signal für H-5 beziehungsweise H-13 sowie dem Wasserstoffatom H-18 in *meta*-Stellung. Auch hier ist auf Grund der Auftrennung der Signale H-5 und H-13 keine konkrete Bestimmung der Isomere sinnvoll, da H-5 als auch H-13 für das in-in-Isomer C sichtbar sein müssten und für das out-out-Isomer A nur H-5. Der relevante NOE-Effekt zeigt sich im Alkylbereich, denn hier ist nur ein Signal für die rechten Wasserstoffatome H-2 und H-10 zu sehen. Durch Vergleich der Abstände aus Abbildung 17 ist ersichtlich, dass auch hier beide Diastereomere die geeigneten Abstände für ein NOE-Signal aufweisen. Der Unterschied der beiden Isomere liegt bei dem Abstand von H-1 und H-9 zu dem Fluoratom. Hier ist der gemessene Abstand von H-1 zu dem Fluoratom des out-out-Isomers A mit 5,8 Å zu groß, wohingegen der Abstand des in-in-Isomers C mit 2,3 Å einen sichtbaren NOE-Effekt zeigen sollte. Da kein Signal für H-1 und H-9 in Abbildung 18 zu

sehen ist, kann das in-in-Isomer C wiederum ausgeschlossen und damit die Bildung des out-out-Isomers A mit den bisherigen Daten nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den zuvor von *Pyka* untersuchten Methoxy- und Methyl-Substituenten und bekräftigen eine out-out-Anordnung.



Abstand von bis	in Å
<b>F bis H-1</b>	<b>5,8</b>
F bis H-2	4,0
F bis H-18	4,5
F bis H-21	2,6
F bis H-5	3,6
<b>F bis H-13</b>	<b>6,0</b>
H-18 bis H-5	3,6
<b>H-18 bis H-13</b>	<b>1,9</b>
H-18 bis H-2	3,0
<b>H-18 bis H-1</b>	<b>2,4</b>



Abstand von bis	in Å
<b>F bis H-1</b>	<b>2,3</b>
F bis H-2	3,1
F bis H-18	4,5
F bis H-21	2,6
F bis H-5	3,7
<b>F bis H-13</b>	<b>1,7</b>
H-18 bis H-5	3,5
<b>H-18 bis H-13</b>	<b>5,8</b>
H-18 bis H-2	3,8
<b>H-18 bis H-1</b>	<b>5,6</b>

Abbildung 17: PM3-minimierte Strukturen von ( $S_p$ )-2. Oben Isomer A ( $S_p,M,M$ ) und verschiedene Abstände der enthaltenen Atome. Unten Isomer C ( $S_p,P,P$ ) und verschiedene Abstände der enthaltenen Atome. Die rot gezeigten Abstände befinden sich außerhalb des Bereichs eines möglichen NOE-Signals. Fett gezeigte Abstände heben die Unterschiede der Diastereomere A und C hervor. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, gelb – Fluor.

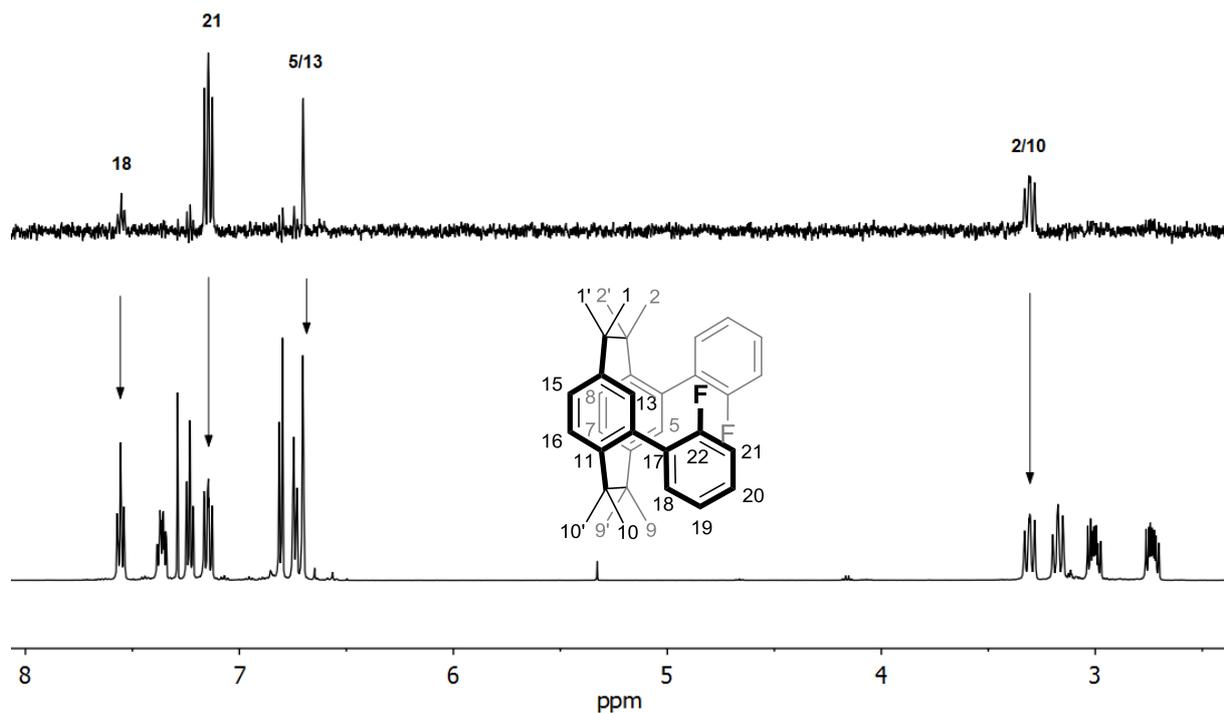


Abbildung 18: 1D- $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ -HOESY von (*rac*)-**2** in Chloroform- $d_1$ , 298 K, 499 MHz mit einer Mischzeit von 0,5 Sekunden.

### 3.2.2.2 Cyansubstituent

Auch hier handelt es sich bei dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum um ein vereinfachtes Spektrum, da nur ein Signalsatz mit doppelten Integralen zu sehen ist, weshalb auch hier ein Hinweis auf  $C_2$ -symmetrische Strukturmöglichkeiten vorliegt oder ein Resultat einer sehr schnellen intramolekularen Bewegung sichtbar ist. Tieftemperaturmessungen bis  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  (Geräteminimum) zeigten abermals keine Aufspaltung der Signale, was darauf schließen lässt, dass in dem Temperaturbereich von  $-100$  bis  $+25\text{ }^\circ\text{C}$  keine intramolekulare Konformationsänderung sichtbar gemacht werden konnte. Auf Grund der geringen natürlichen Häufigkeit von  $^{15}\text{N}$ -Isotopen wurden für 4,12-Bis(2-cyanphenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**3** nur  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -NOESY-Spektren aufgenommen. Diese zeigen die gleichen Beobachtungen wie für das Molekül (*rac*)-**2**. Zuerst wurde wieder die Zuordnung der linken und rechten Alkylwasserstoffatome vorgenommen und anschließend auch der aromatische Bereich untersucht (Abbildung 19). Erneut ist eine Kopplung zwischen H-18 und H-5 beziehungsweise H-13 zu sehen, allerdings ist dieses Signal auch hier wie im Falle des Moleküls (*rac*)-**2** kein aussagekräftiger Beweis für das eine oder andere Diastereomer. Allerdings kann mit Hilfe des Alkylbereichs erneut eine Aussage über das entstandene Diastereomer getroffen werden. Die berechneten Abstände der PM3-minimierten Struktur ( $S_p$ )-**3**, welche im gleichen Bereich wie von ( $S_p$ )-**2** liegen, erlauben eine Zuordnung

(Abbildung 20). Im Alkylbereich des  $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrums in Abbildung 19 tritt wie bei (*rac*)-**2** auch eine Kopplung der rechten Wasserstoffatome H-1, H-9 und H-2, H-10 zu H-18 auf, wobei insbesondere das Signal der Wasserstoffatome H-1 und H-9 nur eine out-out-Anordnung zulässt. Da auch dieses Molekül die gleichen Ergebnisse für dipolare Kopplungen zeigt, bestätigen sie abermals eine out-out-Anordnung.

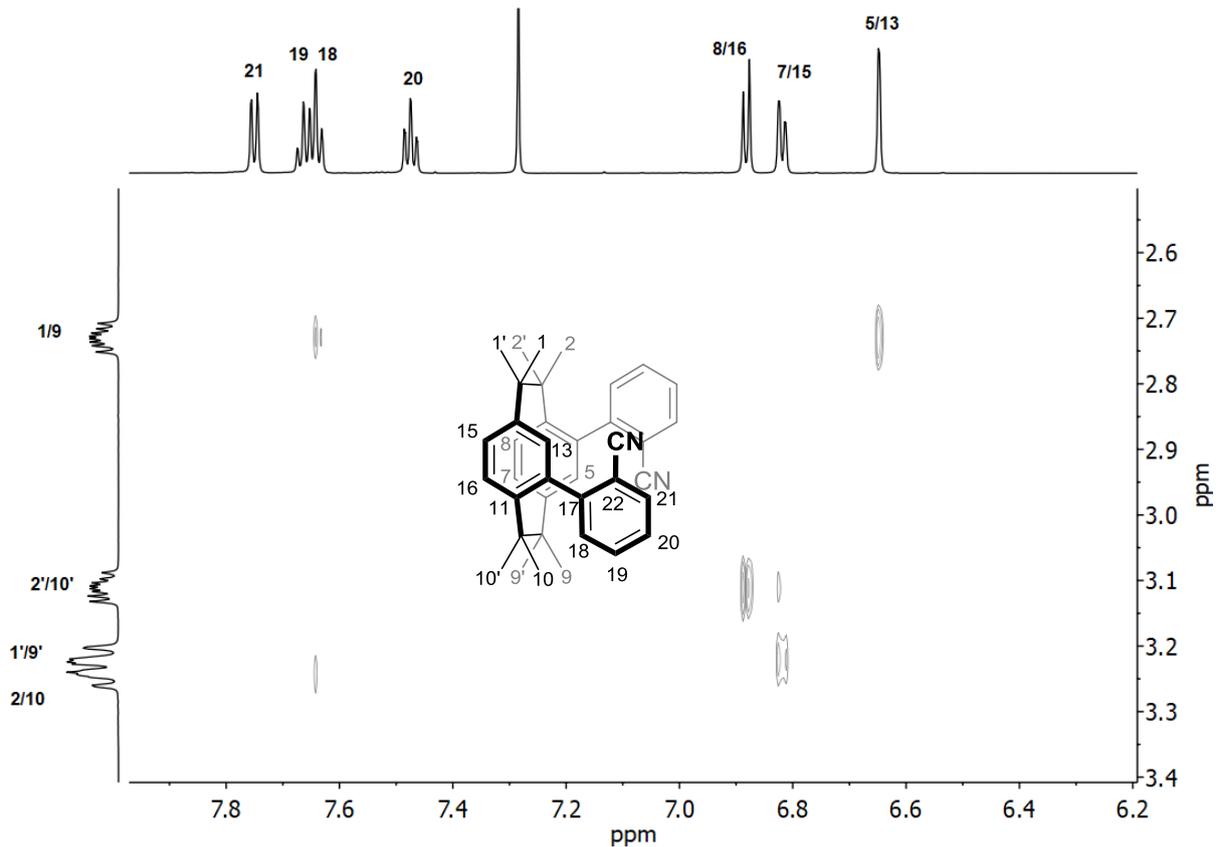
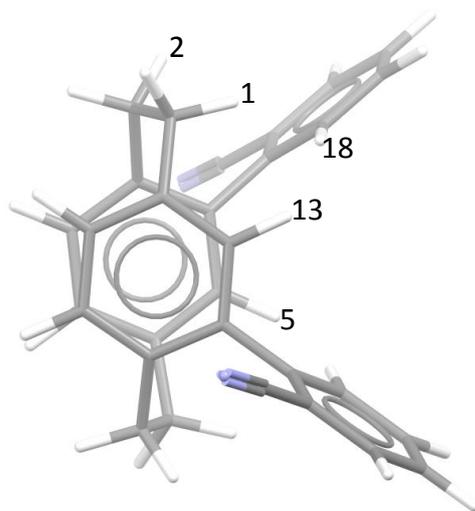


Abbildung 19:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -NOESY von (*rac*)-**3** in Chloroform- $d_1$ , 298 K, 700 MHz für die Zuordnung der rechten und linken Wasserstoffatome des [2.2]Paracyclophangerüsts und deren Kopplung mit den Phenylprotonen.



out-out-Isomer A

Abstand von bis	in Å
H-18 bis H-5	3,5
H-18 bis H-13	2,7
H-18 bis H-2	3,1
H-18 bis H-1	2,1

Abbildung 20: PM3-minimierte Struktur von ( $S_p$ )-**3** Isomer A ( $S_p$ ,*M,M*) und verschiedene Abständen der enthaltenen Atome. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff.

### 3.2.2.3 Untersuchungen im Festkörper

Nach zahlreichen Versuchen konnten von nahezu allen Verbindungen vermessbare Einkristalle gezüchtet werden. Alle Kristallstrukturen zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Substituenten zeigen zwar beide nach außen und bestätigen somit die durch NMR-Experimente nachgewiesene out-out-Konfiguration, allerdings weisen sie unterschiedliche Konformationen der Arylsubstituenten auf. Da auch in Lösung verschiedene Konformere nicht auszuschließen sind, ist es im Festkörper nicht verwunderlich, dass zum Beispiel durch Packungseffekte, ein bestimmtes Konformer gegebener out-out-Konfiguration kristallisiert. Es findet ein Eindrehen der Arylsubstituenten statt, die eine intramolekulare CH- $\pi$ -Wechselwirkung vermuten lässt. Auch intermolekulare CH- $\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen wären denkbar. In Abbildung 21 sind die Abmessungen der intramolekularen CH- $\pi$ -Wechselwirkung exemplarisch für (*rac*)-**4** dargestellt. Der gemessene Abstand von 3,8 Å ist zwar am äußersten Ende einer solchen Wechselwirkung (bis 4,4 Å<sup>[108]</sup>), scheint jedoch denkbar.

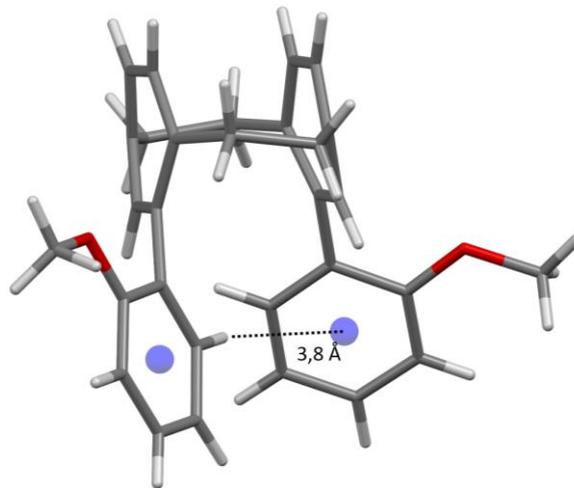


Abbildung 21: Kristallstruktur von (*rac*)-**4**, erhalten durch Dampfdiffusion von Tetrahydrofuran in Cyclohexan, Raumgruppe  $P2_1/c$ . Der gemessene Abstand der intramolekularen CH- $\pi$ -Wechselwirkung beträgt 3,8 Å. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff.

In Abbildung 22 sind die intermolekularen CH- $\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen exemplarisch für (*rac*)-**4** dargestellt. Auch hier ist der gemessene Abstand von 3,4 Å für eine CH- $\pi$ -Wechselwirkung denkbar. Der gemessene Abstand der beiden Arylsubstituenten von 4,4 Å zueinander ist jedoch außerhalb des Bereichs für eine attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (3,3 bis 3,8 Å).<sup>[109]</sup> Auch die Ebenen durch die Arylsubstituenten sind nicht planar zueinander. Daher ist anzunehmen, dass die intra- und

intermolekularen CH- $\pi$ -Wechselwirkungen dominieren und festlegen, in welcher Konformation die Verbindung kristallisiert.

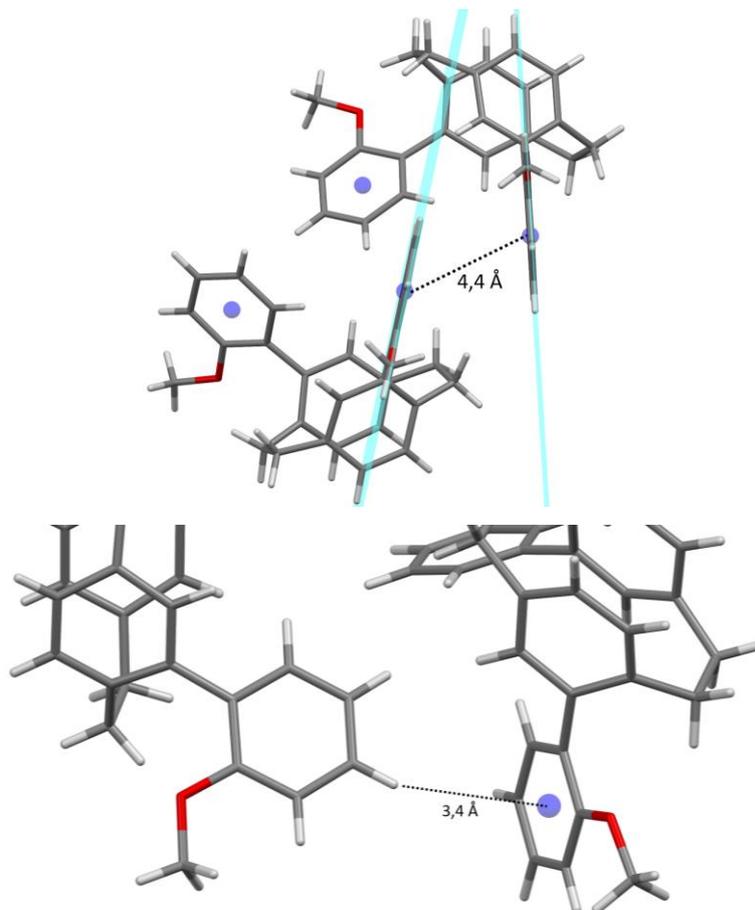


Abbildung 22: Kristallstruktur von (*rac*)-4, erhalten durch Dampfdiffusion von Tetrahydrofuran in Cyclohexan, Raumgruppe  $P2_1/c$ . Der gemessene Abstand der intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ist im oberen Bild dargestellt und beträgt 4,4 Å. Der gemessene Abstand der intermolekularen CH- $\pi$ -Wechselwirkung ist im unteren Bild dargestellt und beträgt 3,4 Å. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, rot – Sauerstoff.

Neben der Kristallstruktur von (*rac*)-4 wurden auch Kristalle der Verbindung (*rac*)-3 erhalten. Auch hier wurden die intra- und intermolekularen CH- $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Abstände vermessen. Die gesammelten Abstände sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei allen Verbindungen scheint die CH- $\pi$ -Wechselwirkung die Kristallisation der Verbindungen in einem jeweils bestimmten Konformer zu begünstigen.

Tabelle 2: Zusammenfassung der gemessenen Abstände der intra- und intermolekularen CH- $\pi$ -Wechselwirkungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Arylsubstituenten von (*rac*)-2, (*rac*)-3 und (*rac*)-4.

Substrat	CH- $\pi$ (intramolekular)	CH- $\pi$ (intermolekular)	$\pi$ - $\pi$ (intermolekular)
( <i>rac</i> )-3	3,7 Å	3,2 Å	–
( <i>rac</i> )-4	3,8 Å	3,4 Å	4,4 Å

### 3.2.2.4 Racematspaltungen und ECD-Spektroskopie

Einen weiteren Anhaltspunkt über die Konformation der Konfigurationsisomere könnten HPLC-Trennungen der Diastereomere liefern. Leider zeigte sich hier, dass für (*rac*)-**2** nur eine Antrennung der Enantiomere erreicht werden konnte. Um dennoch ein enantiomerenreines Molekül zu erhalten, bietet sich die chirale Trennung des Edukts an. Die Trennung von (*rac*)-**1** kann allerdings nur durch ein aufwendiges Recycling-Trennverfahren erreicht werden,<sup>[106]</sup> weshalb eine ebenfalls kreuzkupplungsfähige Alternative gesucht wurde. Hier bietet sich die Boronsäure oder dessen Pinakolester an, wobei bei letzterem die Synthese und Aufreinigung deutlich einfacher ist und aus diesem Grund favorisiert wurde. Die Synthese von 4,12-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**6** verlief ausgehend von 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan (*rac*)-**5** über eine Lithiierung und anschließender Reaktion mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, wobei die Ausbeute trotz einiger Optimierung nur 31 % betrug (siehe Abbildung 23).

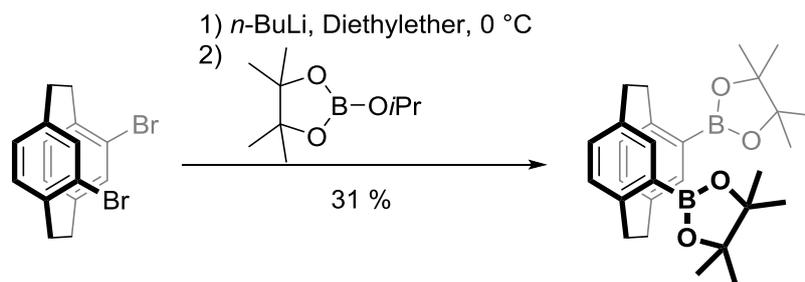


Abbildung 23: Synthese von (*rac*)-**6**.

Verbindung (*rac*)-**6** stellte sich wie erhofft als deutlich besser mittels chiraler HPLC trennbar dar als (*rac*)-**1**. Um verschiedene HPLC-Trennungen miteinander vergleichen zu können bietet sich die Beschreibung dieser mit einigen Kenngrößen an. Zu diesen zählt unter anderen der Trennfaktor  $\alpha$  und die Auflösung  $R_s$ , die mit folgenden Formeln zu berechnen sind:

$$\alpha_{2,1} = \frac{(t_2 - t_0)}{(t_1 - t_0)} \quad \text{Gl. (1)}$$

mit  $t_0$ : Totzeit [min]  
 $t_n$ : Retentionszeit der Komponente  $n$  [min]

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{(w_1 + w_2)} \quad \text{Gl. (2)}$$

mit  $w_n$ : Peakbreite

Zum besseren Verständnis der in den Formeln vorkommenden chromatographischen Kenngrößen wurden diese im Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**6** erläutert. Zwei Signale gelten als getrennt, wenn der Trennfaktor  $\alpha > 1$  ist. Bei  $\alpha = 1$  eluieren zwei Substanzen bei der gleichen Retentionszeit. Eine vollständige Trennung zweier Peaks (Basislinientrennung) wird bei  $R_s > 1,5$  erhalten.

Die analytische Trennung von (*rac*)-**6** in seine Enantiomere erfolgte mittels der chiralen Säule *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*. Als Eluent wurde reines *n*-Hexan verwendet, wobei relativ kurze Retentionszeit von 5,52 Minuten und 6,47 Minuten für die jeweiligen Enantiomere erhalten wurden. Der Trennfaktor von  $\alpha = 1,7$  und die Auflösung von  $R_s = 1,4$  zeigen, dass nahezu eine Basislinientrennung vorliegt (siehe Abbildung 24).

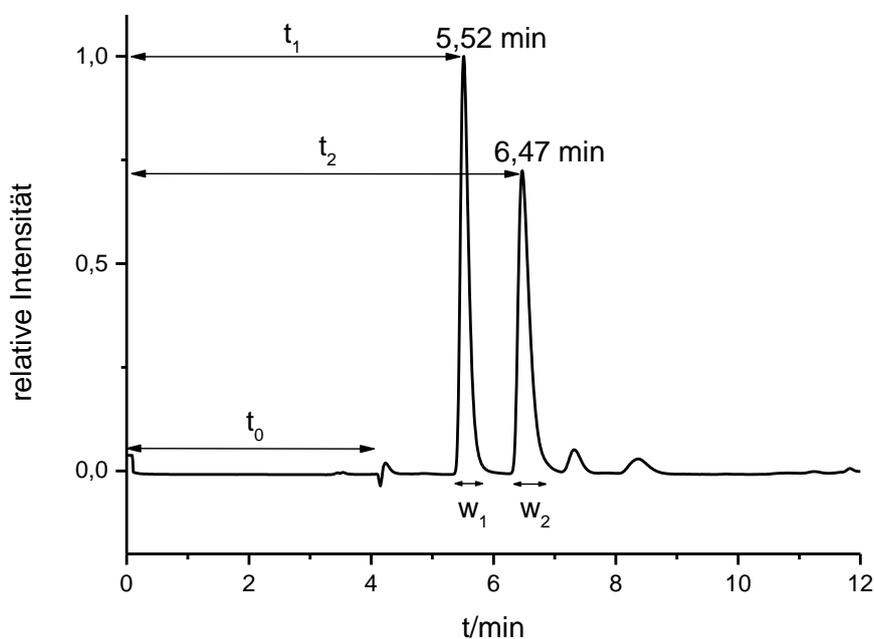


Abbildung 24: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**6** an *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*; Eluent: *n*-Hexan 100 %; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 254$  nm.

Es stellte sich dann jedoch heraus, dass (*rac*)-**6** sich nicht für *Suzuki*-Kupplungen eignet, da kein Katalysatorsystem gefunden wurde, das Umsatz zeigte. Tatsächlich erwies sich die Stabilität des Esters als sehr hoch, da sich weder in konzentrierter Salzsäure noch in Schwefelsäure eine Zersetzung zeigte. Auch im basischen Milieu zeigte sich nach Einwirken von konzentrierter Natronlauge keine Zersetzung. Eine vergleichbare Stabilität und Unreaktivität unter *Suzuki*-Reaktionsbedingungen wurde auch schon für den Bisboronsäurepinakolester auf Basis des 4,15-disubstituierten [2.2]Paracyclophans beschrieben.<sup>[110]</sup> Um (*rac*)-**2** enantiomerenrein zu erhalten, musste so schließlich doch auf

die etablierte Trennung von (*rac*)-**1** mittels Recycling-HPLC zurückgegriffen werden. Im Anschluss folgte die Umsetzung zu (*R<sub>p</sub>*)-**2**.

Im Falle von (*rac*)-**3** konnte eine analytische Trennung in die Enantiomere direkt erreicht werden. Als stationäre Phase wurde die chirale Säule *CHIRALPAK<sup>®</sup>IA* und als Eluent ein Gemisch aus *n*-Hexan und 2-Propanol im Verhältnis 85/15 verwendet, wobei Retentionszeiten von 12,88 Minuten und 14,43 Minuten für die beiden Enantiomere ermittelt wurden. Der Trennfaktor von  $\alpha = 1,2$  und die Auflösung von  $R_s = 1,5$  sind ausreichend, um eine semipräparative Trennung zu erlauben, welche erfolgreich durchgeführt wurde. Bemerkenswerter Weise wurden bei dieser Methode auch keinerlei Spuren der Diastereomere gefunden (siehe Abbildung 25).

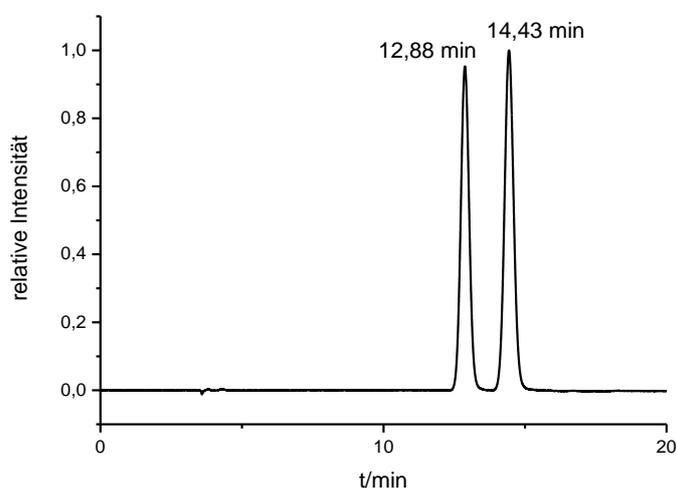


Abbildung 25: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**3** an *CHIRALPAK<sup>®</sup>IA*; Eluent: *n*-Hexan/2-Propanol = 85/15, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 254$  nm.

Auch (*rac*)-**4** wurde erfolgreich via analytischer chiraler HPLC mittels der chiralen Säule *CHIRALPAK<sup>®</sup>IA* in seine Enantiomere getrennt. Ein Gemisch aus *n*-Hexan und 2-Propanol im Verhältnis 98/2 lieferte zwei getrennte Signale mit Retentionszeiten von 6,35 Minuten und 8,88 Minuten, einen Trennfaktor von  $\alpha = 1,8$  und eine Auflösung von  $R_s = 3,5$  (siehe Abbildung 26). Die zwei kleineren Signale zeigen ein anderes, wenig charakteristisches UV-Vis-Spektrum, weshalb diese eher nicht für verschiedene Diastereomere sprechen. Um diese Signale ausgiebiger zu untersuchen wäre eine semipräparative Trennung von (*rac*)-**4** nötig.

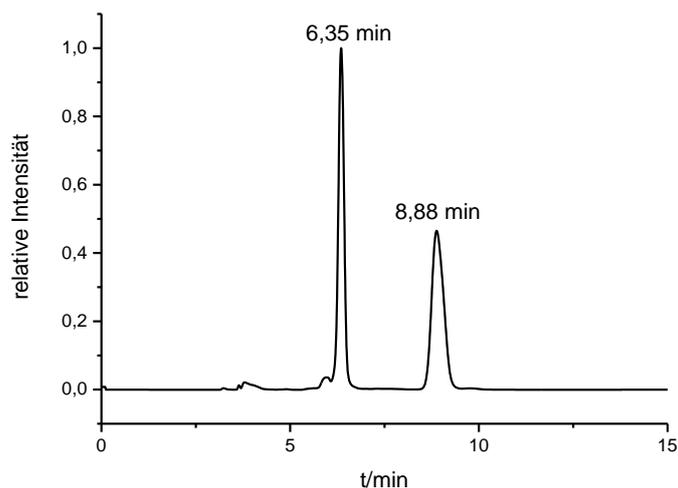


Abbildung 26: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-4 an CHIRALPAK®IA; Eluent: *n*-Hexan/2-Propanol = 98/2, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda$  = 254 nm.

Alle drei Verbindungen zeigen so lediglich eine Trennung der Enantiomere aber keine Anzeichen von Diastereomeren. Um eine eventuelle Diastereomerenbildung durch Rotation der Aryl-Aryl-Einfachbindung mittels Wärmezufuhr zu begünstigen, wurden alle racemischen Proben für zwei Tage bei 70 °C in Tetrahydrofuran temperiert. Anschließend wurden sie erneut einer HPLC-Trennung unterzogen, die jedoch keine Veränderung der Chromatogramme zeigten und die Bildung weiterer, unter diesen Trennbedingungen bei 25 °C trennbare, Diastereomere ausschließt.

Einen weiteren Anhaltspunkt sollten ECD-Spektren geben, weshalb (*rac*)-3 semipräparativ in seine Enantiomere getrennt wurde. Hier stellt die geringe Löslichkeit ein großes Problem dar, welches jedoch durch die Injektion sehr geringer Mengen (2,5 mg pro Lauf) gelöst werden konnte. Nach Erhalt der Enantiomere galt es die absolute Stereochemie zu ermitteln. Hierzu eignen sich verschiedene Methoden wie spezielle NMR-Techniken<sup>[111-114]</sup> (zum Beispiel: Derivatisierung mit chiralen Auxiliaren oder Einsatz von chiralen Shift-Reagenzien), die Polarimetrie, die Circular dichroismus-Spektroskopie sowie die Kristallstrukturanalyse (anomale Dispersion, *Bijvoet*-Methode).<sup>[115-116]</sup> Da die Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels NMR-Spektroskopie im Allgemeinen mit enormem Aufwand verbunden ist, wurde im Folgenden darauf verzichtet und die Konfiguration mithilfe der anderen genannten Techniken analysiert. Wie auch schon in vorangegangenen Arbeiten von *Meyer-Eppler* bietet die Röntgenkristallstrukturanalyse und anschließende Analyse des Flackparameters eine genaue Methode, die absolute Stereoinformation zu erhalten.<sup>[63]</sup> Neben den Kristallen von (*rac*)-3 konnten auch solche des zuerst eluierten Enantiomers erhalten werden, die den Anforderungen der Einkristallstrukturanalyse

genügten (siehe Abbildung 27). Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte anhand einer *Bijvoet*-Paar-Differenz-Analyse, da der Flackparameter alleine erst ab dem Vorhandensein von Sauerstoffatomen aussagekräftig ist. Auch von Verbindung **2** konnten sowohl Kristalle der racemischen als auch der enantiomerenreinen Verbindung erhalten werden. Die Analyse des Flackparameters des enantiomerenreinen Kristalls von **2** bestätigt die absolute Stereoinformation des eingesetzten ( $R_p$ )-**1**.

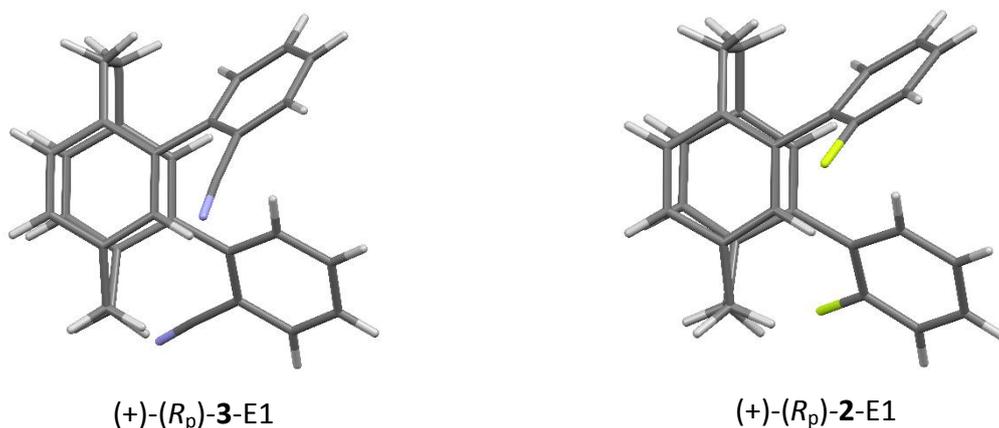


Abbildung 27: Kristallstrukturen von (+)-( $R_p$ )-**3-E1** (erhalten durch Dampfdiffusion von Tetrahydrofuran in Cyclohexan) und (+)-( $R_p$ )-**2-E1** (erhalten durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan). Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, gelb – Fluor, violett – Stickstoff.

Von den enantiomerenreinen Verbindungen konnten nun ECD-Spektren gemessen werden (siehe Abbildung 28). Es wurden von nicht temperierten und temperierten Lösungen (zwei Tage bei 80 °C in Acetonitril) ECD-Spektren aufgenommen, welche keinen Unterschied zueinander zeigten, sodass eine Epimerisierung unter den verwendeten Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

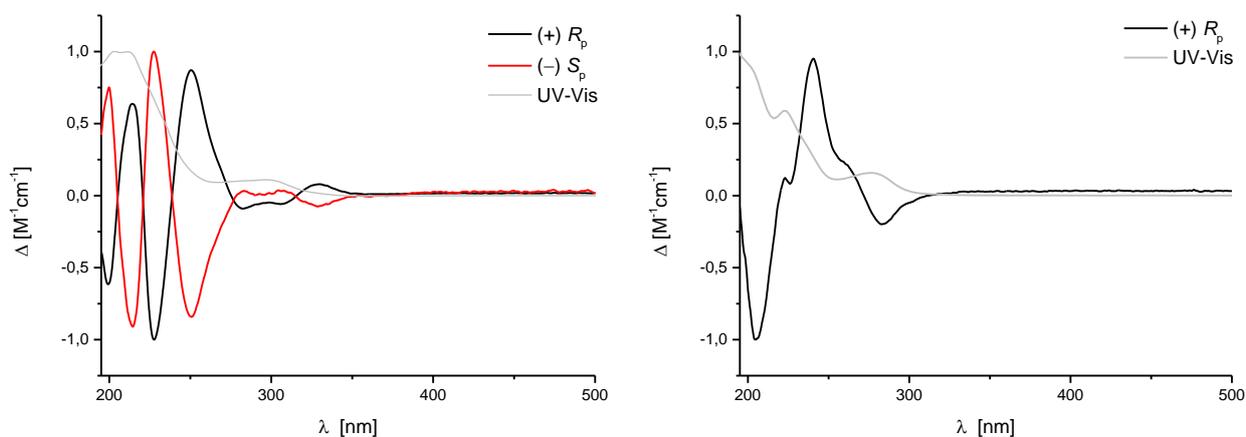


Abbildung 28: Normierte ECD- und UV-Vis-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (+)-( $R_p$ )-**3-E1**, (-)-( $S_p$ )-**3-E2** (links) und (+)-( $R_p$ )-**2-E1** (rechts).

ECD-Spektren bringen einen weiteren Vorteil mit sich – der Arbeitskreis von *Prof. S. Grimme* beschäftigt sich schon seit einiger Zeit mit der Berechnung von ECD-Spektren von

Enantiomeren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration. Dies könnte in diesem Fall für Diastereomere ebenfalls Erkenntnisse über die verschiedenen Isomere bringen und zeigte sich in der Vergangenheit bereits als sehr hilfreich.<sup>[81]</sup> Diese Berechnungen wurden bisher noch nicht beendet, weshalb nur der Vergleich der Kristalldaten mit den NMR-Daten erfolgen konnte.

Alle NMR-Daten zeigten bei 25 °C einen einzigen symmetrischen Signalsatz, der out-out-Isomeren anhand von NOESY- und HOESY-NMR-Spektren zugeordnet wurde. Über ein Temperaturintervall von -100 bis +120 °C wurden im Falle des kleinen Fluorsubstituenten zwar weitere Signale beobachtet, die jedoch nicht die erwartete Multiplizität aufweisen und somit eher für die Zersetzung der Verbindung sprechen. Auch HPLC-Trennungen zeigten keine Hinweise auf das Vorliegen von Diastereomeren und dies auch nach längerem Temperieren racemischer Lösungen auf 80 °C. Im Festkörper wurden durch schwache inter- und intramolekulare CH- $\pi$ -Wechselwirkungen hervorgerufene Packungseffekte beobachtet, die im Kristall bestimmte Konformere der out-out-Konfiguration begünstigen.

Es bleibt aber festzuhalten, dass die planar chirale Struktur des [2.2]Paracyclophans es laut den NMR-spektroskopischen und den kristallstrukturanalytischen Daten erlaubt, die Konfiguration von nun gebildeten stereogenen Achsen effektiv zu kontrollieren, so dass vollständig diastereoselektiv nur out-out-konfigurierte Produkte entstehen.

### 3.3 Metallo-supramolekulare Komplexe von Diisocyan- und Dicyan-[2.2]paracyclophanliganden

Selbstsortierungsprozesse von Mehrkomponentensystemen sind immer noch nicht vollkommen verstanden. Es gibt zwar einige vielversprechende Konzepte, die helfen, das Resultat im Sinne einer erfolgreichen Selbstassemblierung und Tendenzen für ein *social self-sorting* oder ein *narcissistic self-sorting* mit einiger Sicherheit abschätzen zu können, allerdings ist die korrekte Vorhersage immer noch sehr schwierig.<sup>[35,117-118,34,119]</sup> Die Vorhersage der entstehenden Stereoisomere beim Einsatz von racemischen Liganden stellt in diesem Zusammenhang eine besonders anspruchsvolle Aufgabe dar.<sup>[118,120]</sup> Die nahezu gleichen Konkurrenten sind schwer zu unterscheiden, was den Prozess der Selbstsortierung insoweit erschwert, als es keine strukturverändernden Möglichkeiten gibt, die üblicherweise genutzt werden, um die Wahrscheinlichkeit einer *self-discrimination* oder einer *self-recognition* zu steigern, da diese zwangsläufig auch das andere Enantiomer betreffen würden. Trotzdem lohnt sich der Aufwand dieser Untersuchungen, da dadurch die Komplexität des Systems um die wichtige Eigenschaft der Chiralität und die stereoselektive Ausbildung einzelner Stereoisomere erweitert werden kann. Tatsächlich existieren auch schon einige Beispiele in der metallo-supramolekularen Chemie, die die selektive Bildung homochiraler<sup>[121-154]</sup> und heterochiraler<sup>[155-156,38,157-166]</sup> Aggregate beschreiben. Die Einflüsse von der Starrheit und dem Abstand der Bindungseinheit zum koordinierenden Palladium von chelatisierenden Liganden auf die Diastereoselektivität der Aggregation wurde schon eingehend untersucht. Die Verwendung starrer chelatisierender Liganden, deren Chiralitätszentrum nicht weit von der Bindungseinheit entfernt liegt, zeigt meist ein hochgradig diastereoselektives *narcissistic self-sorting*.<sup>[121-127,132-133,137-138,142-143,145-147,150,153-154]</sup> Große flexible Liganden mit sterischem Anspruch zeigen eine statistische Produktverteilung, große rigide Liganden mit sterisch repulsiven Wechselwirkungen formen überwiegend homochirale Aggregate (*narcissistic self-sorting*), wohingegen sterisch anspruchslose, rigide Liganden bevorzugt heterochirale Aggregate (*social self-sorting*) bilden.<sup>[167-168,120]</sup> Dies zeigt den Umfang an Möglichkeiten, Selbstsortierungsprozesse durch Variation von Bindungswinkeln, sterischem Anspruch, Flexibilität und Größe zu steuern.

Im Fall von Bis(pyridyl)[2.2]paracyclophanliganden wurde bisher nur der Einfluss von unterschiedlichen Größen und Bindungswinkeln, bei gleichbleibenden Bindungsmotiven

untersucht.<sup>[63]</sup> Bei Bindungswinkeln von 120° oder 60° wurden immer 2:2-Aggregaten erhalten, wobei 3:3-Aggregate bei einem Winkel von 120° eigentlich ebenfalls denkbar wären. Durch Variation der Entfernung der Bindungseinheit zum chiralen Rückgrat, konnten mit einem geeigneten Abstandshalter für beide Winkel homochirale Aggregate erhalten werden. Mit geringerem Abstand zum chiralen Rückgrat wurde bei einem Winkel von 60° eine Tendenz zu heterochiralen Aggregaten im Verhältnis 3:1 beobachtet.<sup>[63]</sup> Es stellt sich nun die Frage, ob dieses Verhalten auch auf ähnliche Liganden mit anderen Bindungsmotiven übertragen werden kann und ob die Variation der Bindungsstärke dieser Ligandenmotive zum Metallion einen Einfluss auf das Aggregations- und Selbstsortierungsverhalten zeigt. So kann zusätzlich das Verhalten von Liganden gleicher Gestalt und Größe untersucht werden, die sich nur in den Bindungsmotiven unterscheiden – ein Faktor, der bisher noch nicht in der Literatur studiert wurde.

In diesem Kapitel werden daher die Synthesen von solchen Liganden und ihr Komplexierungsverhalten gegenüber *cis*-geschützten Palladium(II)ionen beschrieben. Dieses Metallkomplexfragment erwies sich als eines der erfolgreichsten und einfachsten zugänglichen Koordinationsmotive für Liganden, um deren Selbstsortierungsprozesse zu studieren.<sup>[169-176]</sup> Als Metallbindungseinheiten eignen sich Cyan- und Isocyan-Einheiten, da diese nahezu gleich groß sind, jedoch verschieden stark an Palladium(II)ionen binden.<sup>[177-179]</sup> Ein Vergleich der Bindungsmotive zeigt, dass Pyridin- und Isocyan-Einheiten in etwa gleich stark an Palladium(II)ionen koordinieren, wohingegen Cyangruppen deutlich schwächer binden. Neben dem Vergleich der Bindungsstärke kann durch das Einbringen eines Abstandshalters, zum Beispiel eines Phenylringes, der Abstand zwischen der Bindungseinheit und dem [2.2]Paracyclophanrückgrat erhöht werden und so der Effekt der Nähe des Bindungsmotives zum chiralen Rückgrat aufgeklärt werden.

### 3.3.1 *pseudo-ortho* Liganden mit Phenylabstandshalter

#### 3.3.1.1 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Diisocyan-Ligand 10

Eine erste Syntheseroute zum Diisocyanliganden 4,12-Bis(4-isocyanphenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**10** begann mit der Synthese von 4,12-Bis(4-*N*-formamidphenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**7**, welches in einer *Suzuki*-Kupplung ausgehend von dem literaturbekannten (*rac*)-**1**<sup>[106]</sup> und *N*-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-

phenyl]formamid synthetisiert werden konnte (siehe Abbildung 29). Das entstehende Triphenylphosphanoxid konnte nicht vom Formamid (*rac*)-**7** abgetrennt werden und hinderte die anschließende Dehydratisierung zum Isocyan-Liganden (*rac*)-**10** aus unbekanntem Gründen. Natürlich ist auch ein anderes Katalysatorsystem wie zum Beispiel  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  möglich. Die Synthese mittels  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  zeigte sich jedoch ebenfalls als schwierig und es konnten lediglich Ausbeuten von 12 % erreicht werden. Aus diesen Gründen wurde eine andere Syntheseroute beschrieben.

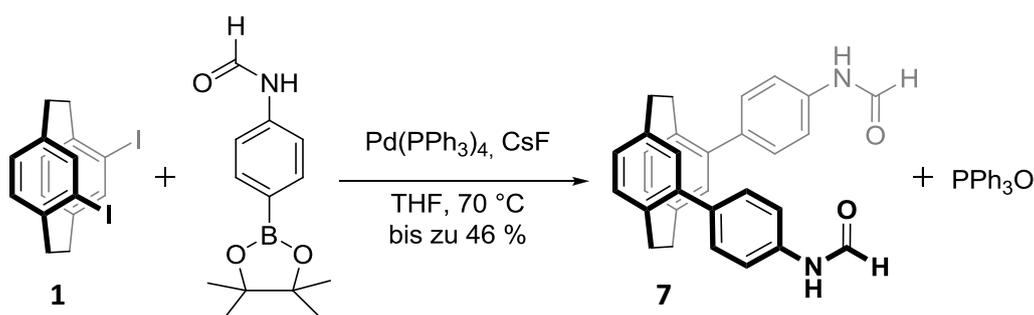


Abbildung 29: Synthese des Formamids (*rac*)-**7** aus der literaturbekannten Verbindung (*rac*)-**1**<sup>[106]</sup>.

Die zweite Syntheseroute zu Ligand (*rac*)-**10** erfolgte ebenfalls ausgehend von (*rac*)-**1**<sup>[106]</sup>. In einer *Suzuki*-Kupplung mit *tert*-Butyl-*N*-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]carbammat konnte 4,12-Bis-(4-(*N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)amin)phenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**8** als Zwischenprodukt in einer guten Ausbeute von bis zu 81 % bei einer Ansatzgröße von 0,12 mmol erhalten werden (siehe Abbildung 30). Dabei ist zu beachten, dass bei signifikant größerem Ansatz (15-facher Ansatz, 1,74 mmol) nur eine knapp halb so große Ausbeute erreicht werden konnte und auch die Abtrennung des nicht umgesetzten Kupplungspartners sich als deutlich schwieriger erwies. Außerdem war allen Versuchen, (*rac*)-**8** via chiraler HPLC in seine Enantiomere zu trennen, kein Erfolg vergönnt.

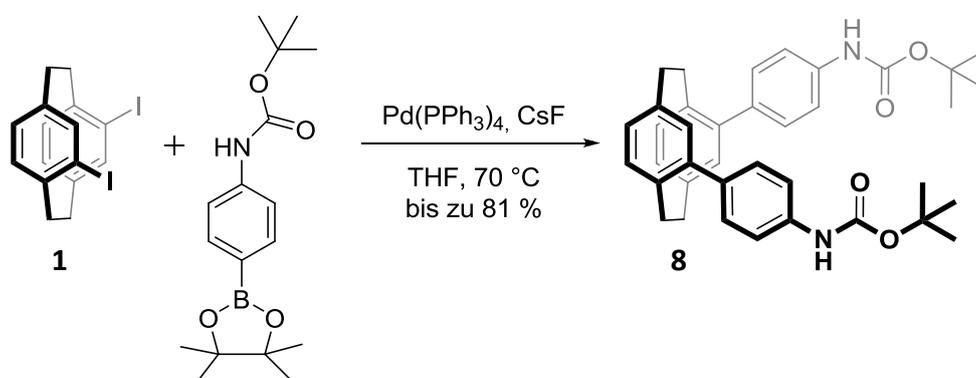


Abbildung 30: Synthese von (*rac*)-**8**.

Die Abspaltung der Schutzgruppe zum racemischen 4,12-Bis(4-aminphenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**9** erfolgte mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur in einer guten Ausbeute von 69 % (Abbildung 31).

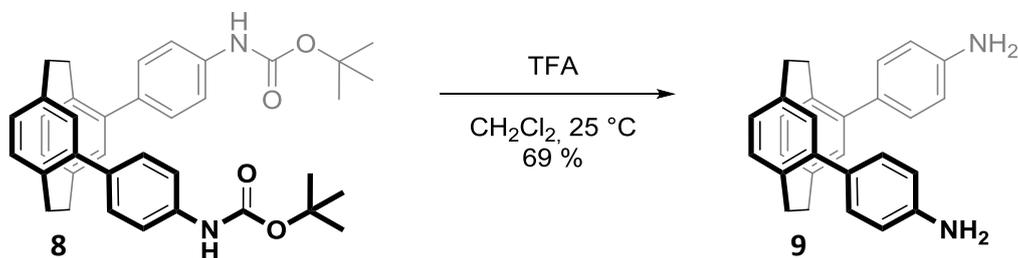


Abbildung 31: Synthese von (*rac*)-**9** durch Abspaltung der *tert*-Butyloxycarbonylschutzgruppe.

(*rac*)-**9** konnte dann auch mittels analytischer HPLC auf der chiralen Phase *CHIRALPAK®IB* in seine Enantiomere getrennt werden. Als Eluent wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis 90/10 verwendet, wobei eine ausreichende Trennung erreicht werden konnte. Eine semipräparative Trennung wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Die anschließende Bildung des Formamids (*rac*)-**7** aus dem Amin (*rac*)-**9** verlief mit 87 %iger Ausbeute sehr erfolgreich (siehe Abbildung 32). Auf Grund der geringen Löslichkeit von (*rac*)-**7** wurden keine Versuche zur chiralen Trennung unternommen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Formamids (*rac*)-**7** bei 25 °C in Dimethylsulfoxid zeigte mehr Signale als ursprünglich vermutet. Aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der C-N-Bindung des Amids, können diese jeweils als *cis*-/*trans*-Rotamere vorliegen. Um zu bestätigen, dass (*rac*)-**7** in Form mehrerer Rotamere vorlag, wurden temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Abbildung 33). Hieraus ergibt sich eine Koaleszenztemperatur zwischen 353 K und 363 K, oberhalb derer nur noch ein gemitteltes Signal zu beobachten war. Dies beweist die getätigte Annahme.

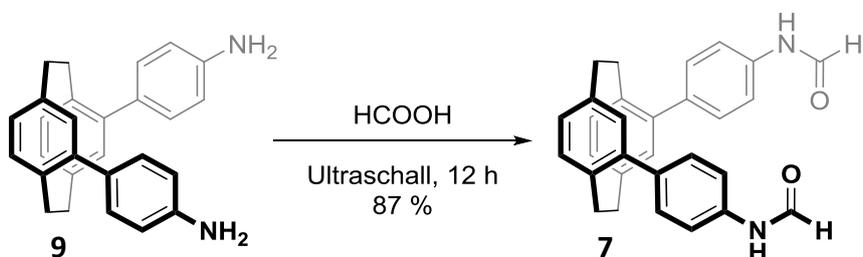


Abbildung 32: Einführung der Formamidfunktion.

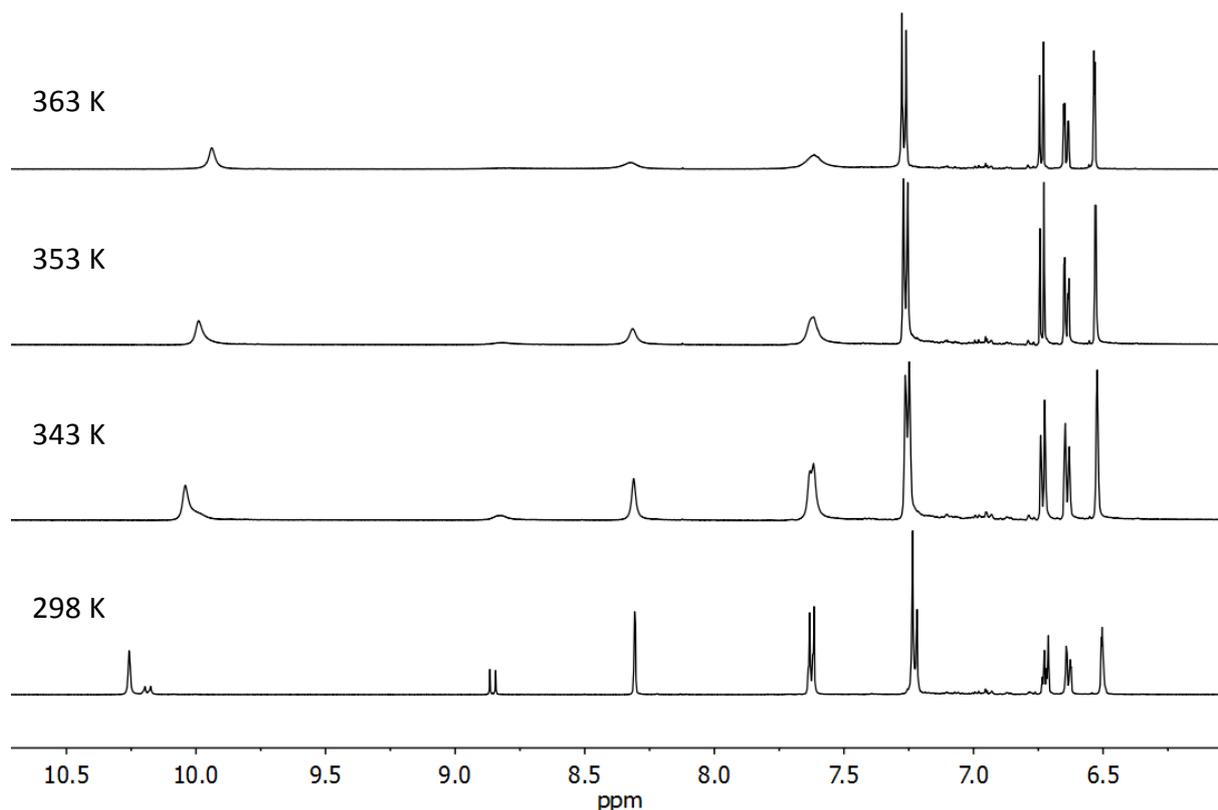


Abbildung 33:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (*rac*)-7 bei unterschiedlichen Temperaturen, 499 MHz in Dimethylsulfoxid- $d_6$ . Die Koaleszenztemperatur liegt zwischen 353 K und 363 K.

Die anschließende Dehydratisierung des Formamids (*rac*)-7 (Abbildung 34) verlief mit einer vergleichsweise zufriedenstellenden Ausbeute von 31 % bis 49 % für eine derartige Dehydratisierung (Literatur: 9 – 22 %<sup>[180]</sup>).

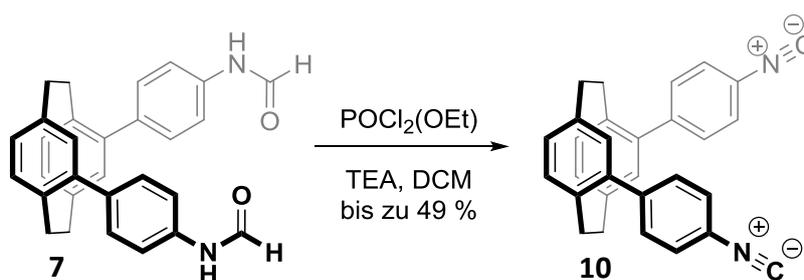


Abbildung 34: Synthese des Diisocyanliganden mit Phenylabstandshalter (*rac*)-10.

Sowohl die analytische als auch die semipräparative Trennung des Liganden (*rac*)-10 in seine Enantiomere erfolgten erfolgreich an der chiralen Säule *CHIRALPAK®IB*. Als Eluent wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis 95/5 verwendet, wobei nur eine Trennung mit einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,1$  und einer Auflösung von  $R_s = 0,9$  erreicht werden konnte (siehe Abbildung 35). Somit war die semipräparative Trennung nur via Recycling-HPLC mit drei Zyklen und einer Beladung von 5 mg pro Trennlauf möglich. Erhalten wurde ein weißer

Feststoff, der sich bereits bei leichtem Erwärmen in Dichlormethan zersetzt und sich dabei dunkelgrün färbt.

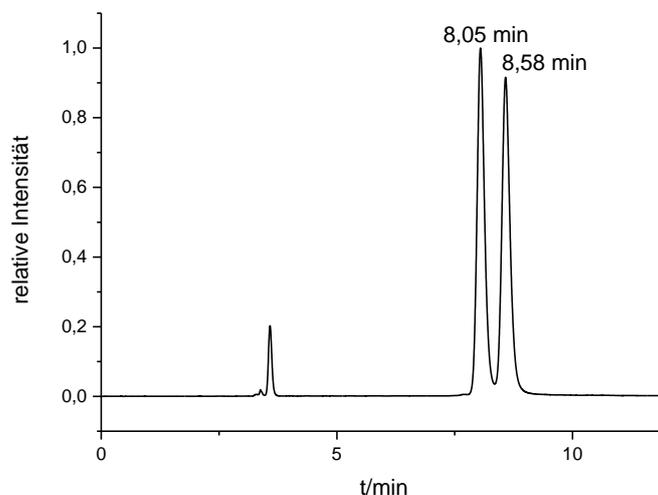


Abbildung 35: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**10** an CHIRALPAK®IB; Eluent: Methanol/Wasser = 95/5; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 230$  nm.

Bislang konnten keine Einkristalle für die Bestimmung der absoluten Konfiguration erhalten werden, weshalb auf eine andere Methode zurückgegriffen werden musste. In diesem Fall eignete sich die Messung von ECD-Spektren, um die absolute Konfiguration der Enantiomere mit quantenchemischen Rechnungen zu bestimmen. Die ECD-Spektren wurden aus der mittels Molekular Dynamik (MD) berechneten Struktur mit dem *simplified time-dependent density functional theory* (sTD-DFT)-Ansatz<sup>[181]</sup>, dem BH-LYP-Funktional<sup>[182]</sup> und dem SVP(CPCM)-Basissatz<sup>[183-184]</sup> berechnet. Die Rechnungen wurden freundlicherweise von F. Bohle aus dem Arbeitskreis von Prof. S. Grimme durchgeführt. Das berechnete ECD-Spektrum der (*R<sub>p</sub>*)-Konfiguration passt zu dem experimentellen Spektrum des zuerst eluierten Enantiomers (+)-**10**-E1.

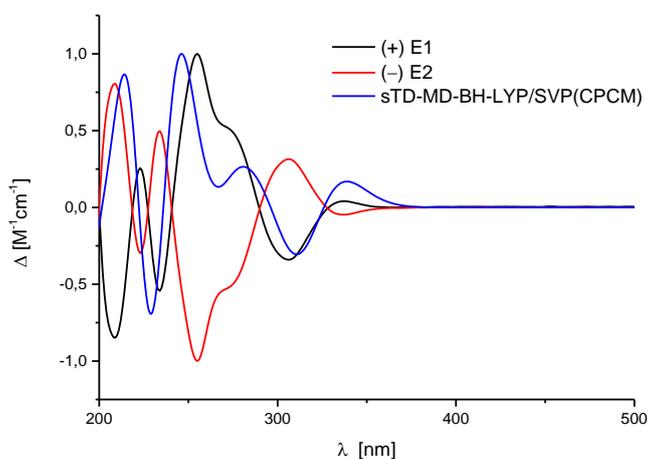


Abbildung 36: Vergleich der normierten experimentellen ECD-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (+)-**10**-E1 (schwarz) und (-)-**10**-E2 (rot) mit dem mittels sTD-MD-BH-LYP/SVP(CPCM) berechneten ECD-Spektrum der (*R<sub>p</sub>*)-Konfiguration.

### 3.3.1.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand **10** und $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$

Der Bindungswinkel des Liganden (*rac*)-**10** beträgt circa  $60^\circ$  und durch den verwendeten Phenylring als Abstandshalter sind die beiden Bindungsmotive weiter voneinander und somit auch vom [2.2]Paracyclophangrundgerüst entfernt. In Arbeiten von Meyer-Eppler konnten ähnlich große Liganden mit einem Ethinylabstandshalter und Pyridin als Bindungseinheit synthetisiert und mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  komplexiert werden.<sup>[63]</sup> Trotz des spitzen Bindungswinkels von ungefähr  $60^\circ$  bildeten sich 2:2-Aggregate im Sinne eines *narcissistic self-sortings*. Es stellt sich daher die Frage, ob Ligand (*rac*)-**10** ebenfalls 2:2-Aggregate im Sinne einer chiralen Selbstsortierung bildet (theoretische Strukturberechnung siehe Abbildung 37).

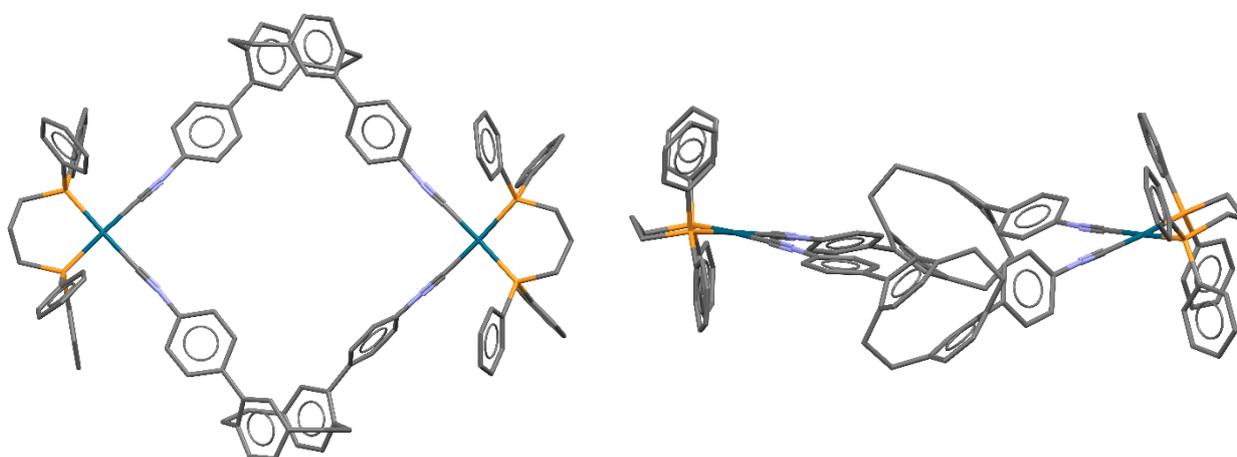


Abbildung 37: PM3-minimierte Strukturen der 2:2-Aggregate des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )-**10** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ . Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden Komplexierungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Acetonitril und Nitromethan stellten sich als geeignete Lösungsmittel heraus und ergaben die gleichen Schlussfolgerungen. Demnach ist das Aggregations- und chirale Selbstsortierungsverhalten nicht lösungsmittelabhängig. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den weiteren Komplexen werden im Weiteren die Experimente in Nitromethan beschrieben. Erste Experimente erfolgten auf Grund der zu erwarteten geringeren Komplexität der Spektren, mit dem enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10**. Beim Mischen von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (jeweils in Nitromethan gelöst) in einem 1:1-Verhältnis zeigte sich sofort eine Farbänderung zu einer leicht gelblichen Lösung. Von dieser Lösung wurde ein Teil entnommen, um

massenspektrometrische ESI-Untersuchungen der Komplexlösung vorzunehmen. In Abbildung 38 ist das erhaltene ESI-Massenspektrum zu sehen.

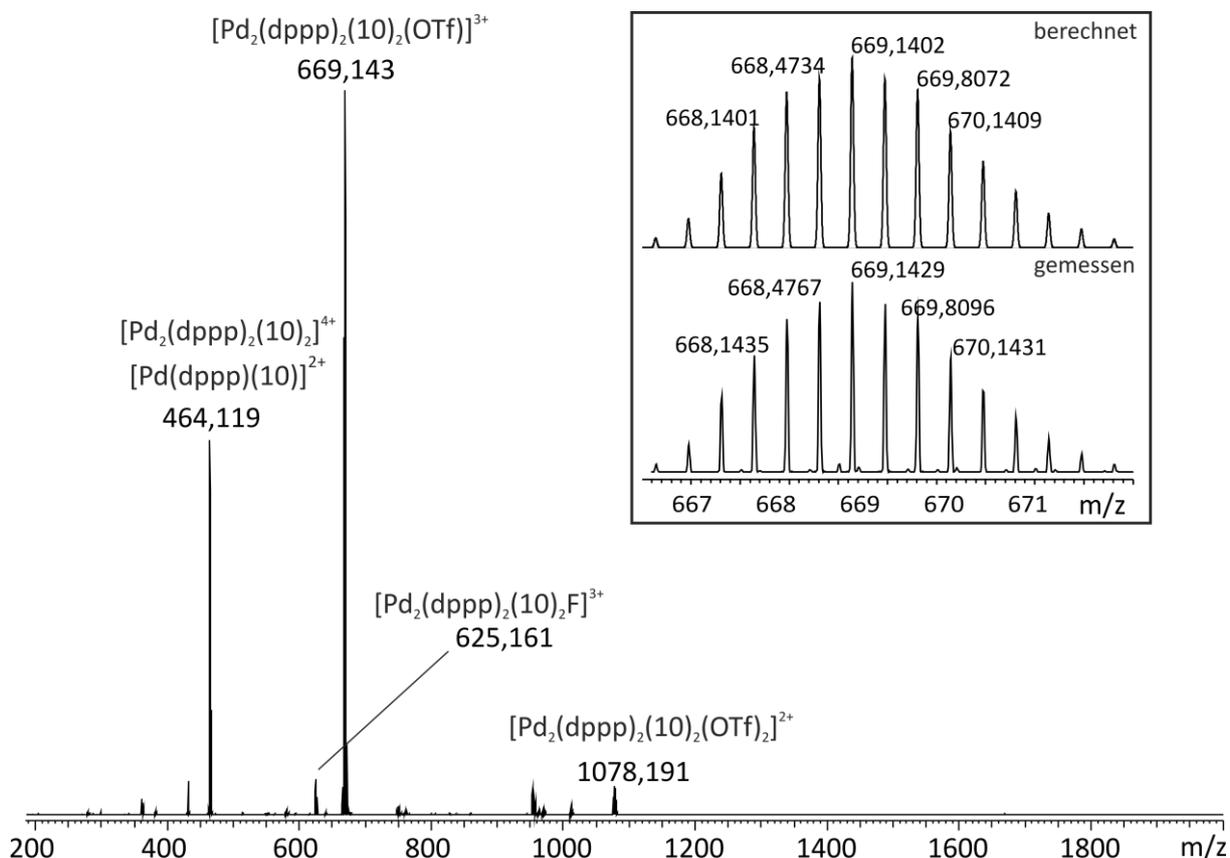


Abbildung 38: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus (*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-10 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> in Nitromethan.

Es zeigt die Bildung des erwarteten 2:2-Aggregates anhand von Signalen des kationischen Komplexes mit verschiedener Anzahl an Triflat- und Fluoridanionen. Letztere stammen wahrscheinlich aus früheren Messungen am Gerät. Neben den Signalen des intakten vierfach geladenen 2:2-Aggregates ist auch ein Signal des doppelt geladenen 1:1-Aggregat bei  $m/z = 464,119$  sichtbar, welches das vierfach geladene 2:2-Aggregat überlagert. Dieses Zerfallsprodukt entsteht während des ESI-Prozesses und ist typisch für Palladium(II)-Komplexe unter den verwendeten Bedingungen.<sup>[63]</sup> Des Weiteren sind zwei Signale des intakten 2:2-Aggregates mit einem beziehungsweise zwei Triflatanionen bei  $m/z = 669,143$  und  $m/z = 1078,191$  zu sehen, die keine Überlagerung des 1:1-Aggregates zeigen. Der Vergleich des berechneten Isotopenmusters mit dem experimentell erhaltenen Isotopenmuster zeigt, dass diese sehr gut übereinstimmen.

Die Komplexierung wurde auch NMR-spektroskopisch überprüft. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des zu der Bindungseinheit *ortho*

stehenden Protons des [2.2]Paracyclophangerüsts zu erkennen. Die Signale der [2.2]Paracyclophanprotonen in *para*- und *meta*-Stellung zu der Bindungseinheit zeigen hingegen nahezu keinen Shift. Die Signale der Protonen des Phenylabstandhalters weisen wiederum alle einen ausgeprägten Hochfeldshift auf, wohingegen die Signale der Protonen des dppp-Liganden einen Tieffeldshift aufweisen (siehe Abbildung 39). Neben  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Diese zeigen ebenfalls eine klare Signalverschiebung von 18,2 ppm ins Hochfeld (siehe Abbildung 43). Solche Verschiebungen sprechen eindeutig für die Bildung des Aggregates.

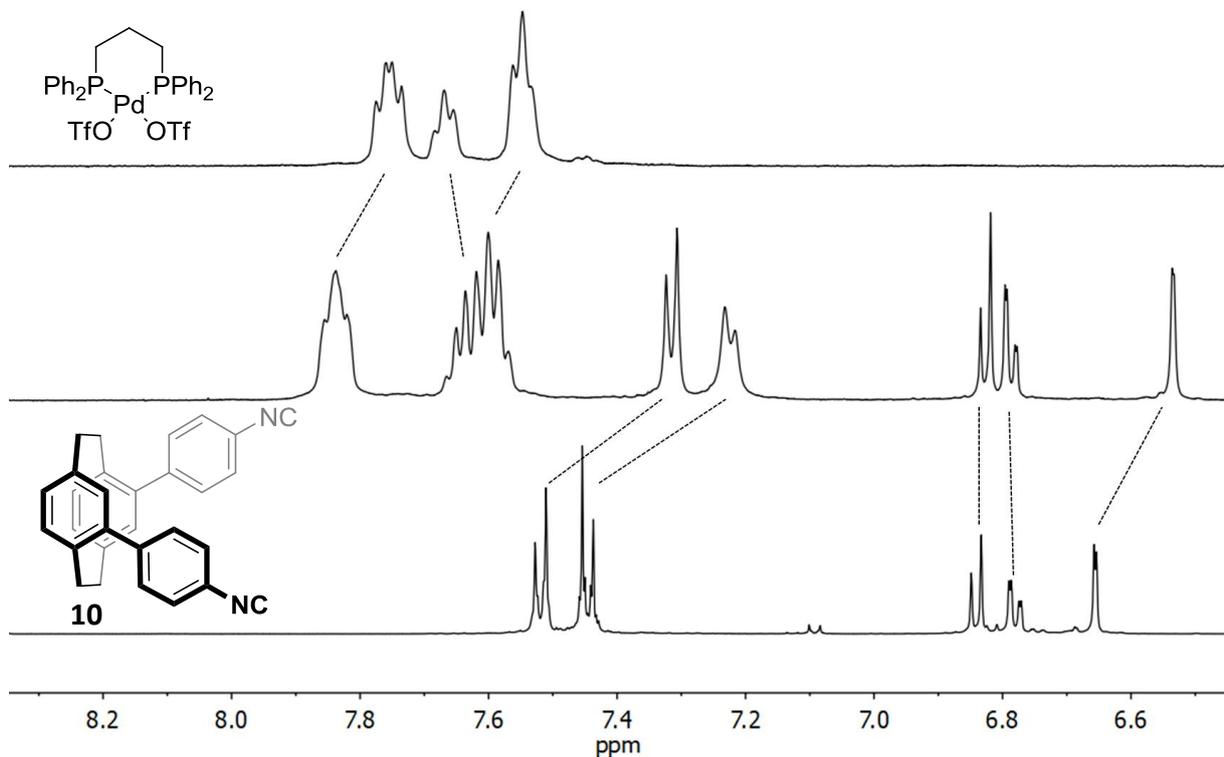


Abbildung 39: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten:  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-10 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-10.

Um die massenspektrometrischen Befunde eines 2:2-Aggregates zu bekräftigen, eignen sich  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Experimente. Durch ein DOSY-Experiment kann der Diffusionskoeffizient  $D$  einer Spezies in einem bestimmten Lösungsmittel ermittelt werden. Mit der Viskosität des Lösungsmittels ( $\eta$ ) kann über die *Stokes-Einstein*-Gleichung mit  $D$  der hydrodynamische Radius des Aggregates berechnet werden.

$$r = \frac{(k_B T)}{(6\pi\eta D)} \quad \text{Gl. (3)}$$

mit	r:	Hydrodynamischer Radius
	$k_B$ :	Boltzmann-Konstante
	T:	Temperatur
	$\eta$ :	Viskosität des Lösungsmittels
	D:	Diffusionskoeffizient

Diese Gleichung liefert für massive, perfekt kugelförmige Aggregate exakte Ergebnisse. Allerdings sind die hier gebildeten Aggregate eher „gestreckt donutförmig“. Die Korrekturfaktoren von *Macchioni*<sup>[185]</sup> beziehungsweise *Wirtz*<sup>[186]</sup>, die anstelle des Faktors 6 eingesetzt werden, um die geometrische Abweichung einer perfekten Kugel zu beschreiben ( $f_s$ -Faktor) und Fehler der Größenbestimmung korrigieren (c-Faktor), werden in einem Korrekturfaktor zusammengefasst, der sich in der Vergangenheit als sehr passend für gleichförmige Aggregate erwiesen hat.

Die <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Experimente lassen eine zusammenhängende Spur der Signale erkennen, die zu einer größeren Spezies als dem unkomplexierten Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** gehört (siehe Abbildung 40). Der Diffusionskoeffizient von  $D = 3,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (24,6 Å) passt gut zu der berechneten Größe des 2:2-Aggregates (25,0, 20,0 und 9,9 Å) und ist deutlich größer als der Ligand selbst ( $D = 9,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $d = 7,8 \text{ Å}$ ).

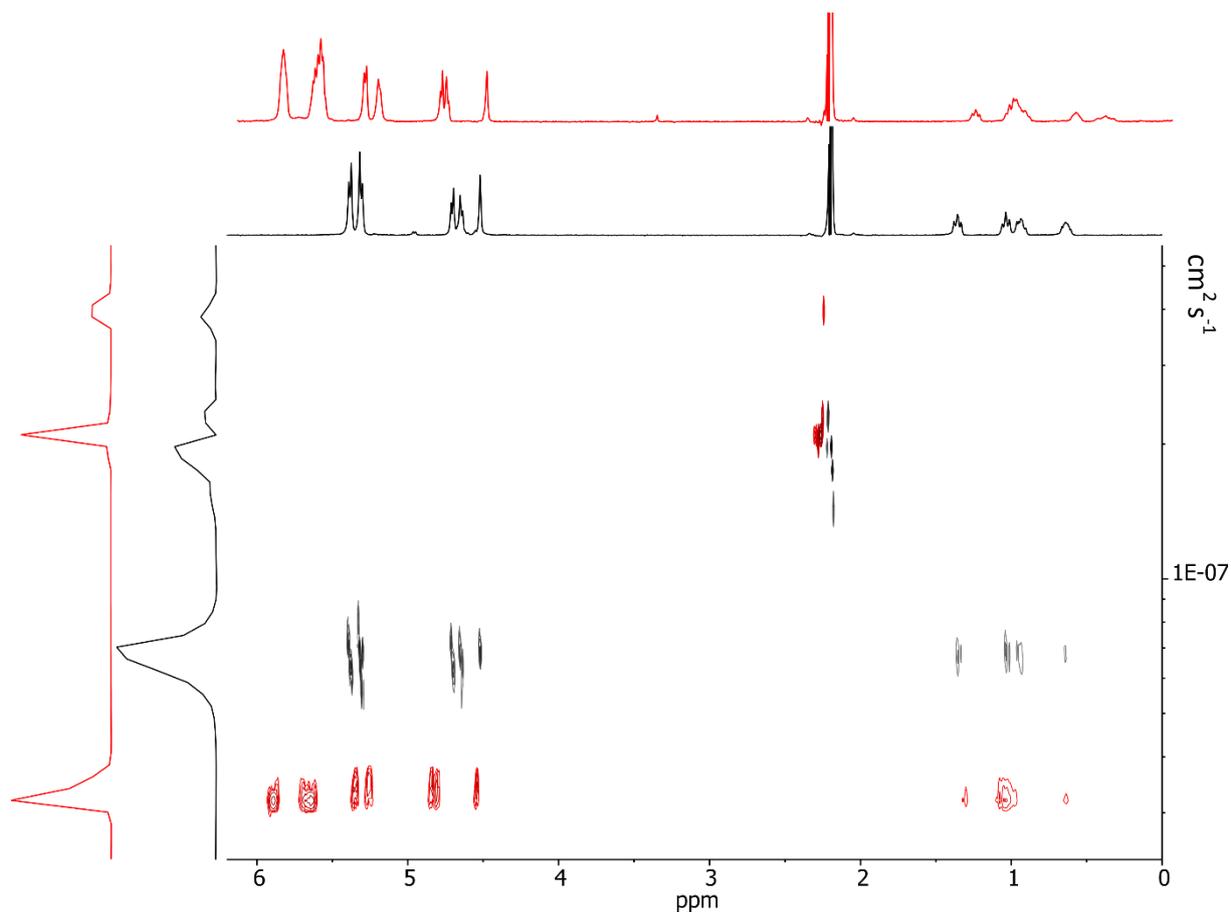


Abbildung 40: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $d_3$  von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10**, Diffusionskoeffizient  $D = 9,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 7,8 \text{ \AA}$  (schwarz) und der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 24,6 \text{ \AA}$  (rot).

Um nun das Selbstsortierungsverhalten des Liganden **10** zu untersuchen, wurde (*rac*)-**10** unter gleichen Bedingungen wie die enantiomerenreinen Liganden mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  umgesetzt. Das Aggregationsverhalten wurde zunächst anhand von massenspektrometrischen ESI-Experimenten wie im Falle des enantiomerenreinen Liganden untersucht. Dabei wurden die gleichen  $m/z$ -Signale wie für den Komplex mit dem enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** erhalten. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist eine signifikante Hochfeldverschiebung der Signale einzelner Protonen des Liganden zu erkennen, die auf eine erfolgreiche Komplexbildung hindeutet. Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe mit den enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** mit denen des racemischen Liganden (*rac*)-**10** zeigen nahezu keine Unterschiede (siehe Abbildung 41). Die Tatsache, dass nach wie vor nur ein Signalsatz mit der gleichen Symmetrie zu beobachten ist, deutet auf die diastereoselektive Selbstorganisation eines einzelnen Stereoisomers hin. Die Signale der Protonen des [2.2]Paracyclophangerüsts, welche in *meta*-

und *para*-Position zu der Phenylisocyaneeinheit stehen, weisen gar keinen Shift auf und lediglich für das Signal des Protons in *ortho*-Position zu der Phenylisocyanegruppe ist ein leichter Shift von 0,01 ppm ins Tieffeld zu erkennen. Ähnliches gilt ebenfalls für die Signale der Phenylprotonen des Abstandhalters, die mit 0,02 ppm ins Tieffeld verschoben sind (beide mit „\*“ gekennzeichnet). Die Signale der dppp-Liganden zeigen keine Verschiebung. Die Unterschiede der Verschiebung sind aber insgesamt sehr klein und es erscheint wahrscheinlich, dass sie eher auf geringe Konzentrationsunterschiede als auf die Bildung des anderen heterochiralen Aggregates zurückzuführen ist, da für diastereomere Komplexe im Allgemeinen größere Unterschiede beobachtet werden. Trotzdem könnten sie auch zufällig sehr ähnlich sein, so dass weitere experimentelle Beweise oder Indizien nötig sind, um die Annahme einer selektiven Bildung des homochiralen Komplexes im Sinne eines *narcissistic self-sortings* zu untermauern.

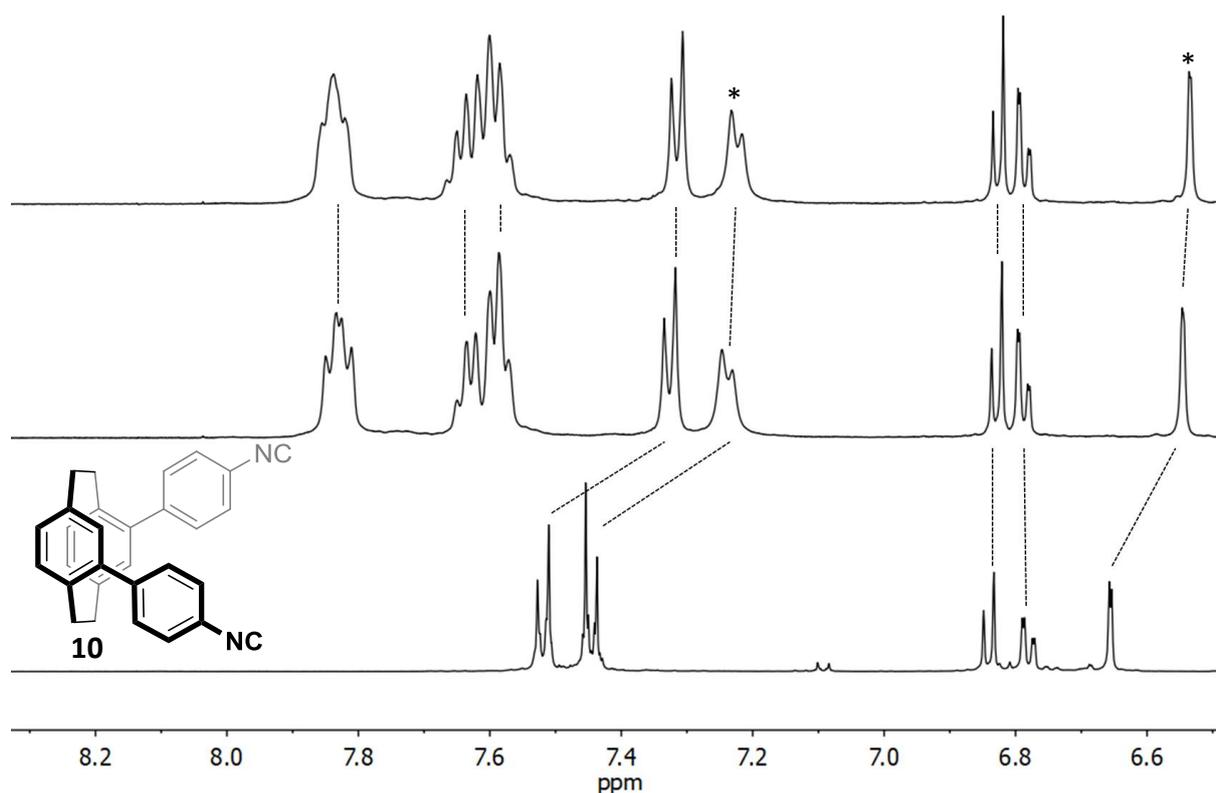


Abbildung 41: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-10 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von (*rac*)-10 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-10. Die mit „\*“ gekennzeichneten Signale zeigen eine leichte Verschiebung.

Die Frage, ob es sich um eine gleichgroße Spezies handelt, kann mittels  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektroskopie im Rahmen der Messmethode beantwortet werden. Eine Überlagerung der Spektren zeigt, dass es sich um gleichgroße Aggregate handeln muss, da der Komplex aus dem racemischen Liganden quasi den gleichen Diffusionskoeffizienten

aufweist wie im Falle der enantiomerenreinen Liganden (siehe Abbildung 42). Demnach kann davon ausgegangen werden, dass es sich in beiden Fällen um 2:2-Aggregate handelt.

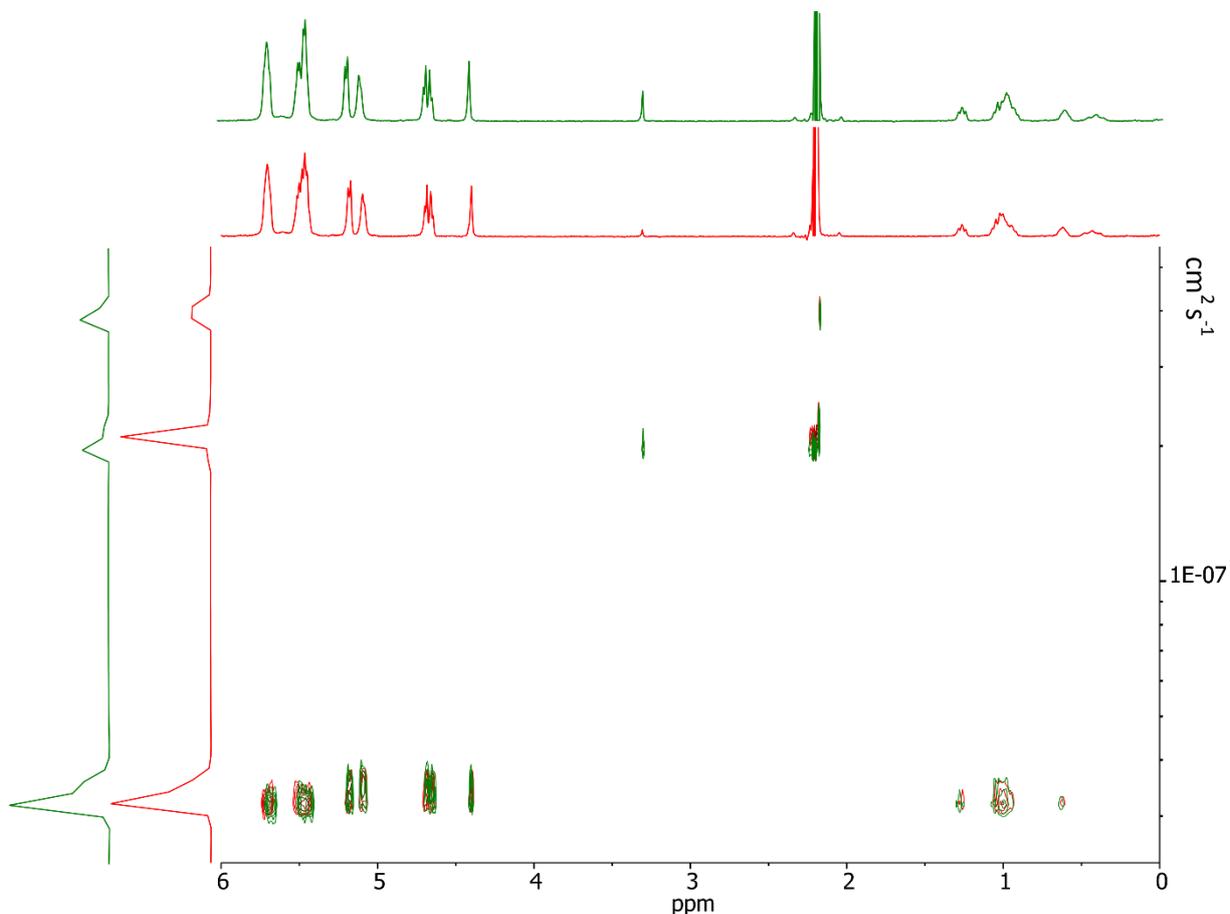


Abbildung 42: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $\text{d}_3$  von der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 24,6 \text{ \AA}$  (rot) und der 1:1-Mischung von Ligand (*rac*)-**10** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 24,4 \text{ \AA}$  (grün).

Weitere Informationen bezüglich des chiralen Selbstsortierungsverhaltens des Liganden (*rac*)-**10** liefern  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Diese werden jeweils mit einem speziellen Einsatz (Coaxial Insert) gemessen, der die parallele Messung eines Standards außerhalb der eigentlichen Probe zur Kalibrierung erlaubt. Mit diesem quasi-internen Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ) konnte anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gezeigt werden, dass sich tatsächlich nur ein einzelner Komplex bildet, dessen Signalverschiebung mit der des homochiralen Aggregates übereinstimmt ( $\Delta\delta = 0,02 \text{ ppm}$ ) (Abbildung 43). Demnach wird die Vermutung eines *narcissistic self-sortings* anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bekräftigt. Es war nicht möglich vermessbare Einkristalle zu erhalten, um mittels Röntgenbeugungsexperimenten einen zusätzlichen unabhängigen Beweis für die Bildung des homochiralen Komplexes im Sinne einer chiralen Selbsterkennung zu erhalten.

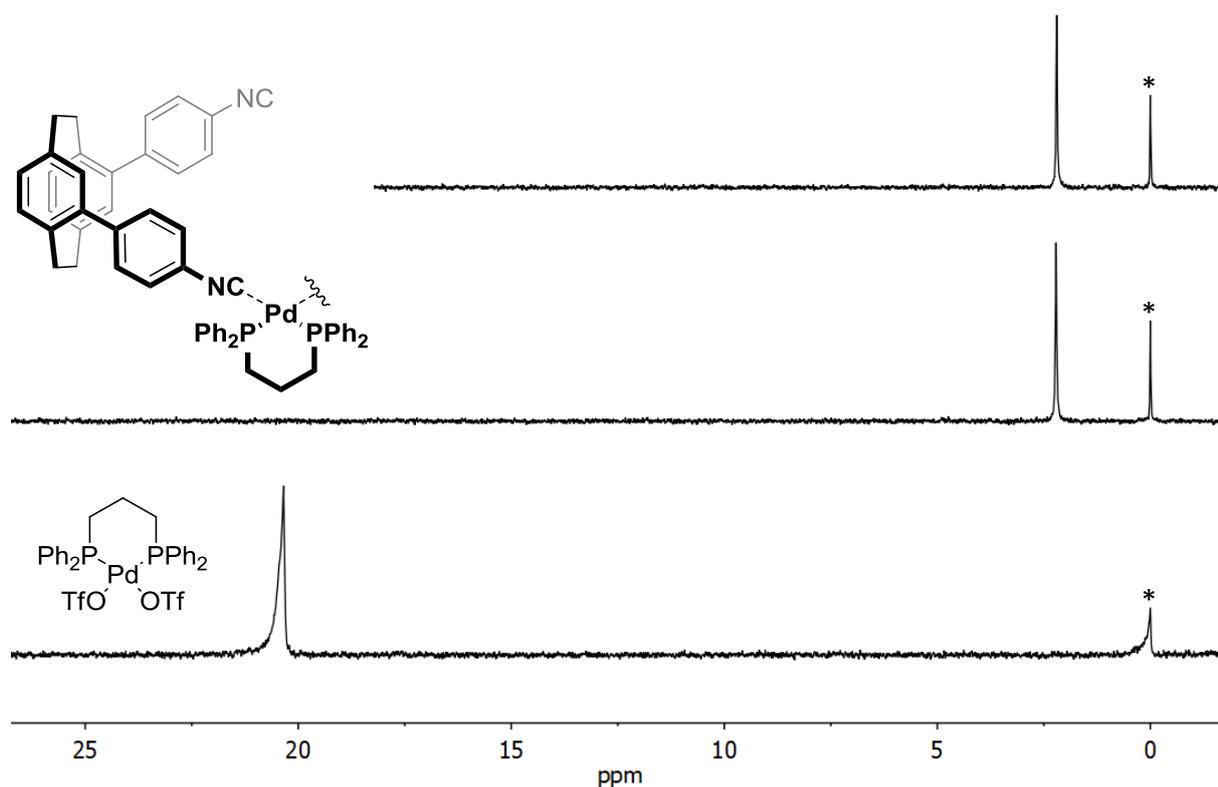


Abbildung 43:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 202 MHz in Nitromethan- $d_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet). Von oben nach unten: 1:1-Mischung des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung des racemischen Liganden (*rac*)-**10** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

### 3.3.1.3 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Dicyan-Ligand **11**

Ligand **10** und Ligand **11** unterscheiden sich nur im Metallbindungsmotiv, indem bei **11** nur eine deutlich schwächer bindende Cyaneinheit eingesetzt wurde. Der Winkel von etwa  $60^\circ$  und der Phenylabstandshalter bleiben erhalten. So konnte nach erfolgreichen Komplexierungsexperimenten die Auswirkung der Bindungsstärke auf das Aggregationsverhalten und das Ausmaß der diastereoselektiven Selbstsortierung studiert werden.

Die Synthese des Liganden (*rac*)-**11** gelang in einer *Suzuki*-Kupplung ausgehend von kommerziell erhältlichem 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonnitril und (*rac*)-**1**<sup>[106]</sup> in einer sehr guten Ausbeute von 78 % (siehe Abbildung 44).

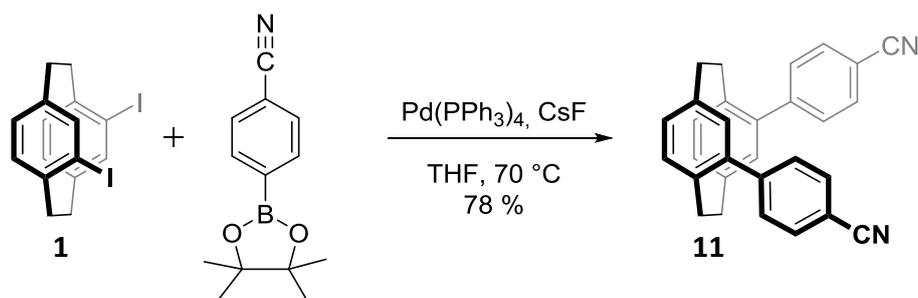


Abbildung 44: Synthese des Liganden (*rac*)-11 mit einem Phenylring als Abstandshalter zur Cyan-Koordinationseinheit.

Die analytische als auch semipräparative Trennung des Liganden (*rac*)-11 in seine Enantiomere gelangen erfolgreich an der chiralen Säule *CHIRALPAK®IB*. Als Eluent wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis 95/5 verwendet, wobei eine ausreichende Trennung mit einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,1$  und einer Auflösung von  $R_s = 1,0$  erreicht wurde (siehe Abbildung 45). Eine semipräparative Trennung war jedoch nur via Recycling-HPLC mit drei Zyklen und einer Beladung von 10 mg pro Trennlauf möglich.

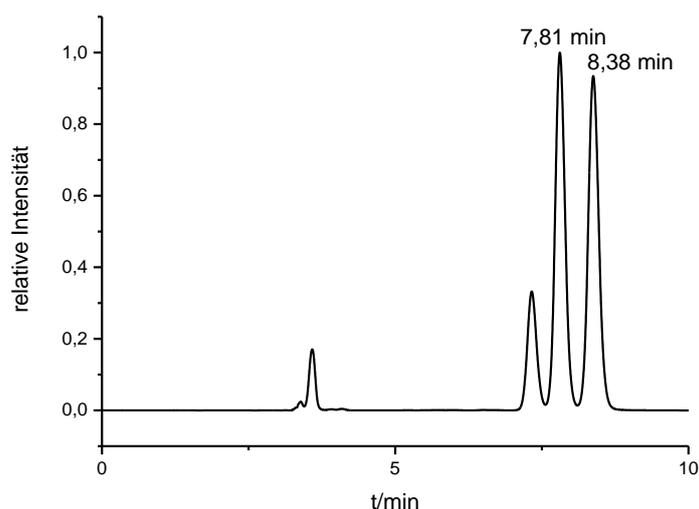


Abbildung 45: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-11 an *CHIRALPAK®IB*; Eluent: Methanol/Wasser = 95/5; Flussrate  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; Detektionswellenlänge  $\lambda = 230 \text{ nm}$ .

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte mittels Einkristallstrukturanalyse sowie dem Vergleich von experimentellen und berechneten ECD-Spektren. Durch Verdampfen einer Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril konnte ein Einkristall des Enantiomers mit längerer Retentionszeit erhalten und vermessen werden. In der Kristallstruktur wird der  $60^\circ$  Winkel des Substitutionsmusters und der vergrößerte Abstand durch den Phenylabstandshalter sichtbar (siehe Abbildung 46). Das untersuchte Enantiomer besitzt danach die  $(-)-(S_p)$ -Konfiguration. Dies ist im Einklang mit dem mittels DFT-Methoden berechneten ECD-Spektrums (sTD-CAM-B3LYP<sup>[182]</sup>/TZ<sup>[183-184]</sup>(CPCM)) des Liganden mit  $(R_p)$ -Konfiguration, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen ECD-Spektren

des zuerst eluierten Enantiomers E1 aufweisen und so die (+)-( $R_p$ )-Konfiguration des Liganden belegen (siehe Abbildung 47). Diese beiden Methoden gelangen so unabhängig zu dem gleichen Ergebnis, welches die Aussagekraft der Bestimmung der absoluten Konfiguration anhand des Vergleichs von berechneten und gemessenen ECD-Spektren unterstreicht. Die berechneten ECD-Spektren wurden freundlicherweise von *F. Bohle* aus dem Arbeitskreis *Prof. S. Grimme* erhalten.

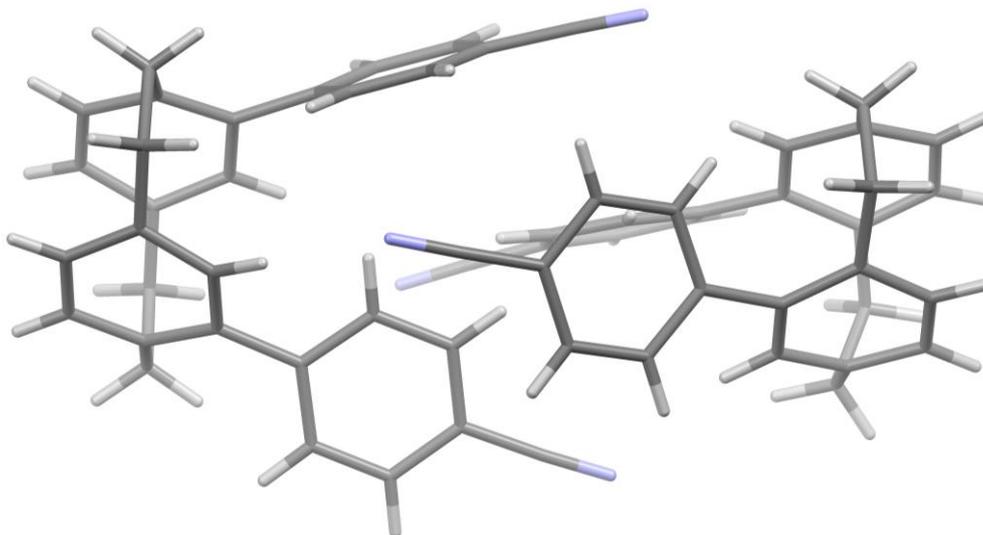


Abbildung 46: Ausschnitt der Kristallstruktur von (-)-( $S_p$ )-11-E2, Raumgruppe:  $P2_1$ . Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff.

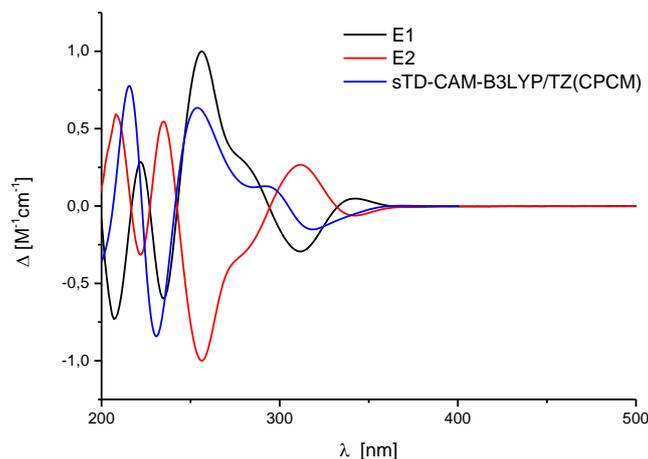


Abbildung 47: Vergleich der normierten experimentellen ECD-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (+)-11-E1 (schwarz) und (-)-11-E2 (rot) mit dem mittels sTD-CAM-B3LYP/TZ(CPCM) berechneten ECD-Spektrum der ( $R_p$ )-Konfiguration.

### 3.3.1.4 Komplexierungsexperimente mit Ligand 11 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>

Die Umsetzung des Liganden **11** mit [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> erfolgte ebenfalls in Nitromethan. Analog zu Ligand **10** sind bei dem Einsatz von Ligand zu Palladium(II)salz in einer 1:1-Stöchiometrie ebenfalls wieder 2:2-Aggregate denkbar.

Auf Grund der schwächeren Bindung zwischen Cyaneinheit und Palladium konnten hier allerdings keine aussagekräftigen massenspektrometrischen Daten erhalten werden, da das entstandene Aggregat selbst unter den mildesten ESI-Bedingungen nicht stabil ist. Dieses Verhalten ist für Komplexe mit Cyanliganden nicht untypisch und wurde bereits öfters beobachtet.<sup>[187-188,164,189]</sup> Da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Verschiebung der Signale zu erkennen ist und somit auf eine erfolgreiche Komplexierung geschlossen werden konnte, konnten <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektren die fehlende Information ausgleichen. Das <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektrum zeigte nur eine Spezies mit einem Diffusionskoeffizienten von  $D = 4,46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (19,2 Å), die deutlich größer ist als der Ligand selbst ( $D = 8,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 8,4 Å). Der berechnete hydrodynamische Durchmesser von 19,2 Å stimmt gut mit den berechneten Werten von 24,2, 18,7 und 9,4 Å für ein 2:2-Aggregat überein.

Ein Vergleich der Komplexlösung des racemischen Liganden mit der des enantiomerenreinen Liganden zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine geringe Verschiebung der Signale der Phenylprotonen ( $\Delta\delta = 0,01 \text{ ppm}$ ) und des Signals des [2.2]Paracyclophanprotons in *ortho*-Position zur Bindungseinheit ( $\Delta\delta = 0,02 \text{ ppm}$ ) zueinander (Abbildung 48 mit „\*“ gekennzeichnet).

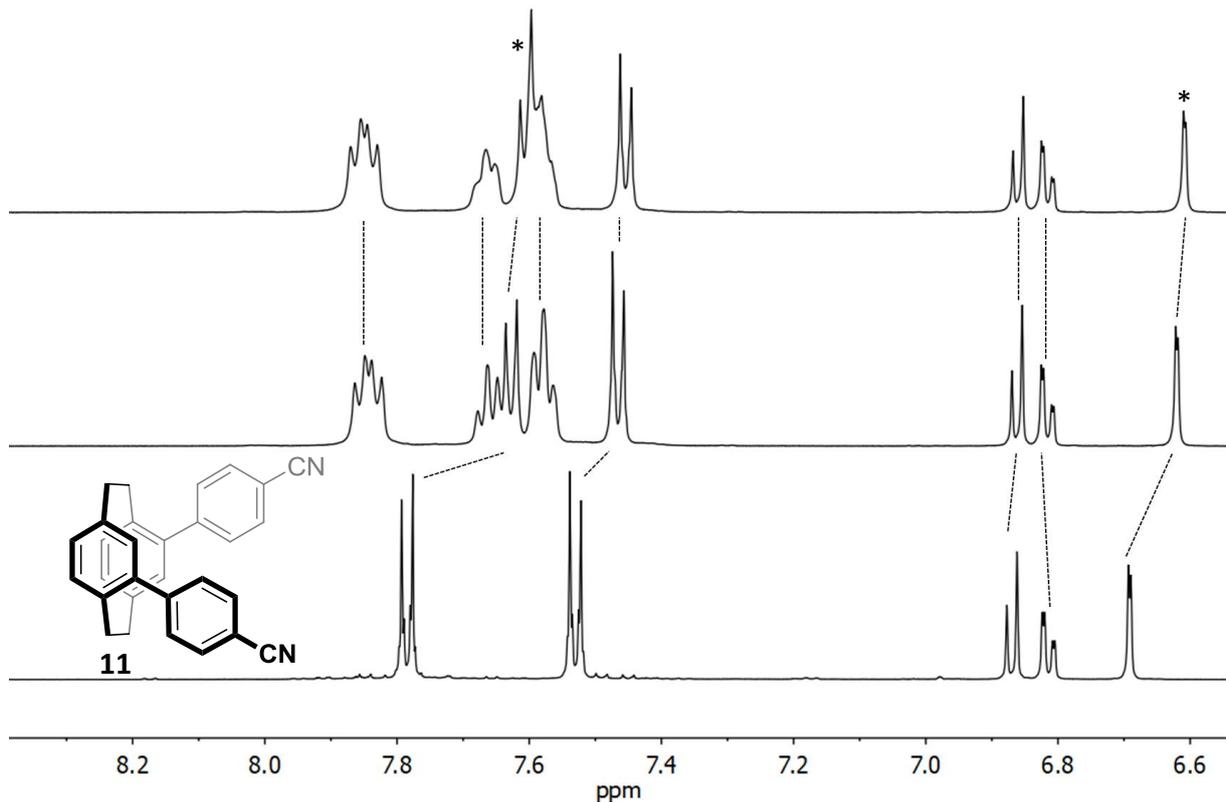


Abbildung 48: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**11** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von ( $rac$ )-**11** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**11**. Die mit „\*“ gekennzeichneten Signale zeigen eine leichte Verschiebung.

Um eine Aussage über das Selbstsortierungsverhalten zu treffen, ist ein Blick in den Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nötig. Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum der Komplexlösung mit dem racemischen Liganden ist nur ein Signal zu erkennen. Der Vergleich mit dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des homochiralen Komplexes zeigte nur praktisch keine Verschiebung der beiden Signale zueinander ( $\Delta\delta = 0,01$  ppm) und deutet somit auf ein *narcissistic self-sorting* hin.

Einen abschließenden Nachweis über die Diastereoselektivität der Selbstsortierung liefert die Einkristallstrukturanalyse eines durch Dampfdiffusion erhaltenen Kristalls aus der Komplexlösung mit dem racemischen Liganden ( $rac$ )-**11**. Die Kristallstruktur zeigt ein homochirales 2:2-Aggregat, welches die durch NMR-Daten getätigte Annahme eines *narcissistic self-sortings* bestätigt.

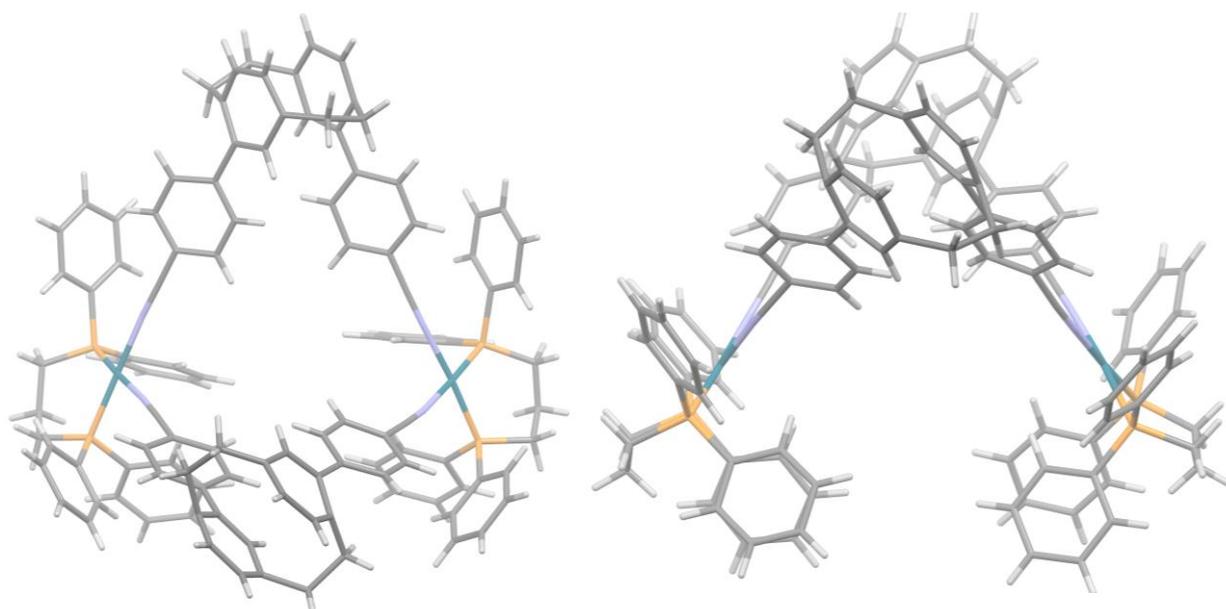


Abbildung 49: Kristallstruktur von  $\{[Pd_2(dppp)_2\{(rac)\text{-}11\}_2](OTf)_4\}$ , erhalten durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in Nitromethan, Raumgruppe: Fddd. Links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht. Die Ausschnitte zeigen jeweils das homochirale 2:2-Aggregat  $\{[Pd_2(dppp)_2\{(S_p)\text{-}11\}_2](OTf)_4\}$ . Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange - Phosphor, petrol – Palladium, weiß – Wasserstoff. Die Triflatanionen wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, dass das Aggregations- und chirale Selbstsortierungsverhalten auch hier nicht lösungsmittelabhängig ist, da die gleichen Resultate auch bei der Verwendung von Dichlormethan anstelle von Nitromethan erhalten wurden. Acetonitril kann in diesem Fall allerdings nicht als Lösungsmittel eingesetzt werden, da es wegen seiner eigenen Cyangruppe gegenüber den eingesetzten Cyanliganden zu kompetitiv ist und eine Aggregation effektiv verhindert.

### 3.3.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand 10, 11 und $[Pd(dppp)](OTf)_2$

Nach der Untersuchung der chiralen Selbstsortierung bieten sich die quasi isostrukturellen Liganden auch an, um die Selbstsortierung bezüglich der Metallbindungsmotive zu studieren. Dazu werden die Liganden **10** und **11** in jeweils enantiomerenreiner Form eingesetzt. Auf diese Weise geht es in diesen Experimenten um die Ausbildung homoleptischer oder heteroleptischer Komplexe.

Dabei sind die Mischungen von  $(S_p)\text{-}10$  mit  $(S_p)\text{-}11$  (beziehungsweise  $(R_p)\text{-}10$  mit  $(R_p)\text{-}11$ ) und  $(S_p)\text{-}10$  mit  $(R_p)\text{-}11$  (beziehungsweise  $(R_p)\text{-}10$  mit  $(S_p)\text{-}11$ ) denkbar. Hierbei können entweder zwei homoleptische Aggregate mit je nur den gleichen Liganden oder heteroleptische Aggregate mit je zwei unterschiedlichen Liganden entstehen. Auf Grund des eben geschilderten Verhaltens der Liganden **10** und **11** wurden die Experimente nur mit den

Liganden ( $S_p$ )-**10** mit ( $S_p$ )-**11** (beziehungsweise ( $R_p$ )-**10** mit ( $R_p$ )-**11**) durchgeführt, da beide jeweils einzeln nur die Bildung von homochiralen Komplexen im Sinne eines *narcissistic self-sortings* zeigten und somit ein heterochiraler Komplex mit zum Beispiel ( $R_p$ )-**10** mit ( $S_p$ )-**11** wahrscheinlich nicht stabil wäre. Das Experiment mit ( $S_p$ )-**10** mit ( $S_p$ )-**11** ist schematisch in Abbildung 50 dargestellt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der homoleptischen Aggregate der Kreuzexperimente sollten mit denen der homoleptischen Aggregate aus den Einzelerperimenten aus Kapitel 3.3.1 übereinstimmen, was deren Zuordnung erleichtern würde. Massenspektrometrische Untersuchungen können keine Aussage über das Selbstsortierungsverhalten aller Aggregate geben, sondern lediglich eine Vermutung von vorhandenen Isocyanokomplexen bestätigen, da die Bindungsstärke der Cyanliganden nicht ausreicht, um sie mit massenspektrometrischen Methoden nachzuweisen.

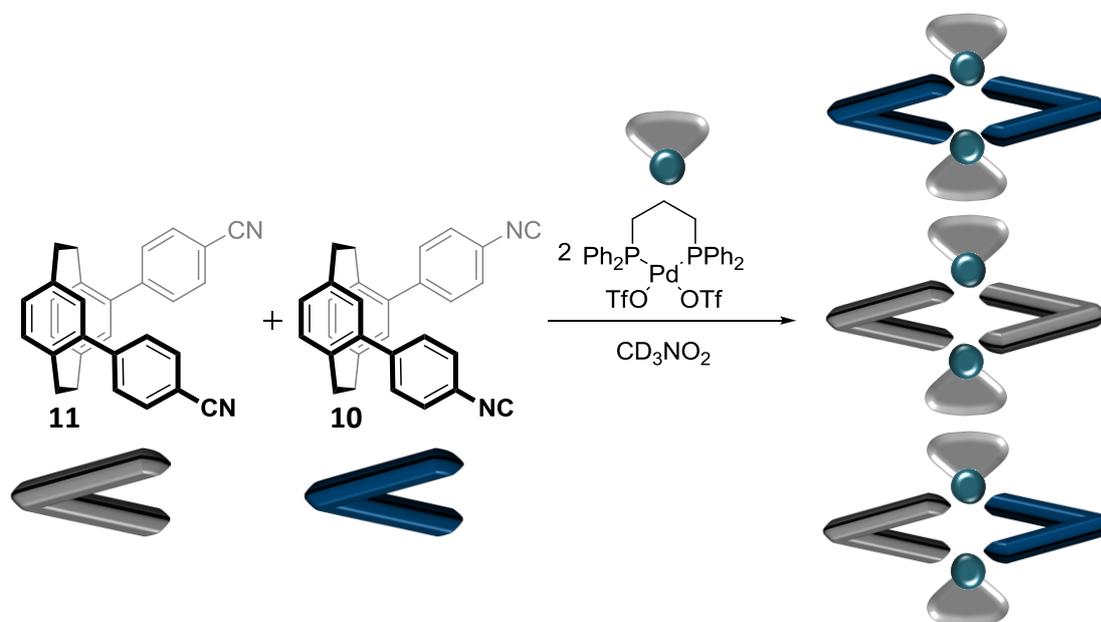


Abbildung 50: Kreuzkomplexierungsexperimente der Liganden ( $S_p$ )-**11** und ( $S_p$ )-**10** mit verschiedenen Aggregaten.

Die Kreuzexperimente wurden wie schon erwähnt nur für ( $S_p$ )-**10** mit ( $S_p$ )-**11** beziehungsweise ( $R_p$ )-**10** mit ( $R_p$ )-**11** durchgeführt, indem die beiden Liganden in äquimolaren Mengen und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  in der doppelten molaren Menge jeweils einzeln in Nitromethan gelöst wurden. Danach wurden die beiden Ligandenlösungen miteinander vermischt und schließlich die Lösung der Palladium(II)-Einheit hinzugegeben, wobei sich die Lösung sofort leicht gelblich färbte. Es wurden sowohl Ansätze mit der gleichen Konzentration wie die vorherigen Komplexierungsexperimente der einzelnen Liganden miteinander, als auch der doppelten und halb so großen Konzentration angesetzt. Hierbei

zeigten sich nahezu keine Unterschiede der NMR-Spektren. Ein etwaiger Konzentrationseffekt konnte somit bis auf vernachlässigbar kleine Verschiebungen ausgeschlossen werden.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich mehrere Spezies erkennen. Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Mischungen mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Einzelerperimente zu homoleptischen Aggregate zeigte nach kurzer Reaktionszeit einen bemerkenswerten Unterschied (siehe Abbildung 51). Die Signale für das homoleptische  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-10}\}_2]$ -Aggregat mit dem stärker bindenden Isocyanliganden ist quasi identisch mit der Hälfte der Signale in der Mischung. Die andere Hälfte lässt allerdings einen neuen Signalsatz erkennen, der nicht mit der Verschiebung des homoleptischen  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-11}\}_2]$ -Aggregates des Cyanliganden übereinstimmt, aber ebensowenig zu dem des „freien“ Liganden passt. Die neuen Signale weisen für das [2.2]Paracyclophangerüst einen geringeren Hochfeldshift auf, die Signale der Phenylprotonen des Abstandshalters zeigen jedoch eine stärkere Verschiebung als die des homochiralen Komplexes mit Ligand  $(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-11}$ .

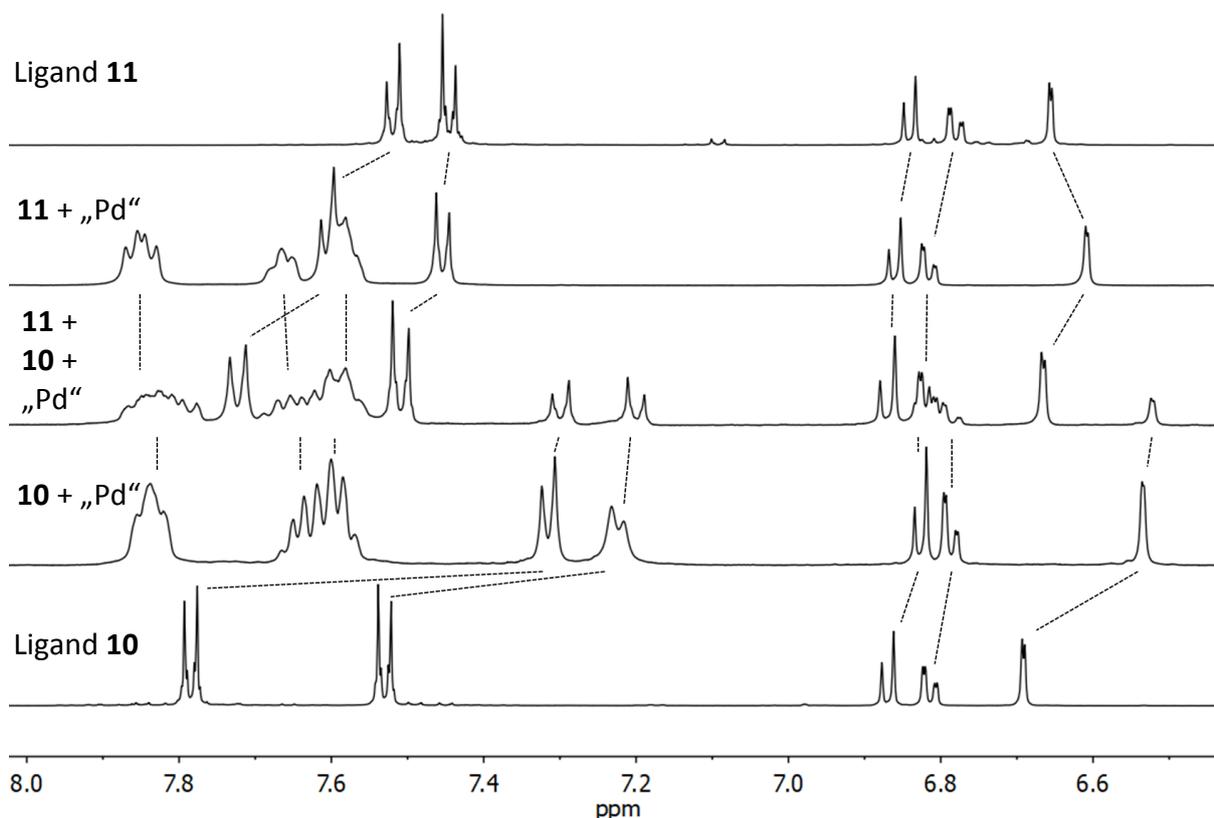


Abbildung 51: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: Ligand  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-11}$ , 1:1-Mischung von  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-11}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1:2-Mischung von  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-11}$ ,  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-10}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-10}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  und Ligand  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-10}$ .

Um herauszufinden, ob es sich hierbei um das thermodynamische Minimum handelt, wurden die Proben erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von bis zu 30 Tagen bei 60 °C konnte keine Veränderung des Spektrums festgestellt werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich die Mischung im thermodynamischen Minimum befindet.

Der Vergleich der Signale der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in Abbildung 52 zeigt, dass eines der beiden Signale mit dem des homoleptischen Komplexes  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-}\mathbf{10}\}_2]$  übereinstimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Signalen um das homoleptische  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-}\mathbf{10}\}_2]$ -Aggregat handelt. Das Signal des Komplexes mit dem enantiomerenreinen Cyanliganden  $(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-}\mathbf{11}$  stimmt jedoch auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht mit dem zweiten Signal überein, weshalb dieses einer neuen Spezies zugeordnet werden muss, wobei die Integrale der beiden Signale identisch sind.

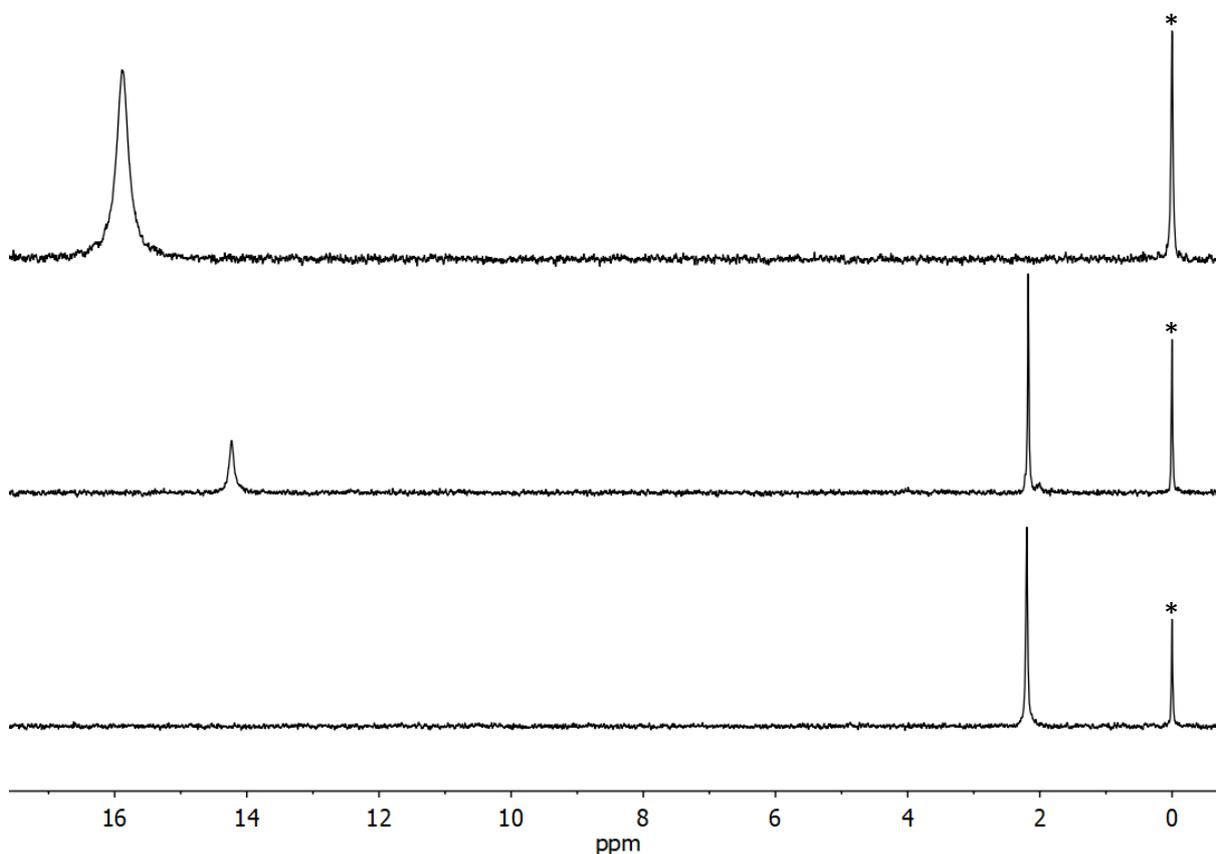


Abbildung 52: Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -Spektren bei 298 K, 202 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet). Von oben nach unten: 1:1-Mischung von  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-}\mathbf{11}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1:2-Mischung von  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-}\mathbf{11}$ ,  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-}\mathbf{10}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von  $(S_p)\text{- oder } (R_p)\text{-}\mathbf{10}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

Um trotz fehlender massenspektrometrischer Informationen die Größe und gegebenenfalls die Anzahl an verschieden großen Aggregaten in der Komplexlösung zu bestimmen, wurden  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren aufgenommen. Das in Abbildung 53 gezeigte Spektrum zeigt in der

Tat mehrere Spezies, wobei die Größe der größten Spezies mit der des homoleptischen  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-10}\}_2]$ -Aggregates übereinstimmt. Die weiteren Signale, die durchweg zu kleineren Spezies gehören, konnten bisher allerdings noch nicht zugeordnet werden.

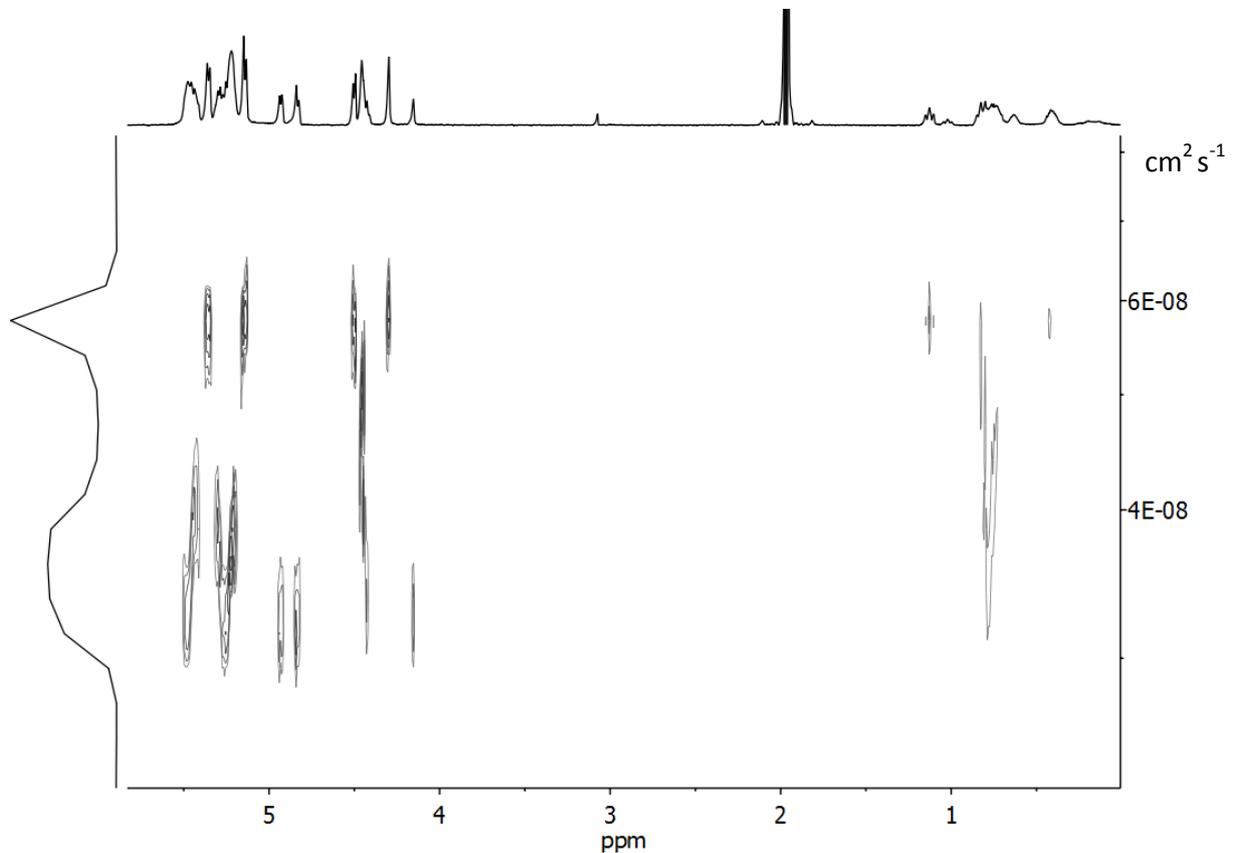


Abbildung 53:  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum der 1:1:2-Mischung von  $(R_p)\text{-11}$ ,  $(R_p)\text{-10}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  in Nitromethan- $\text{d}_3$ .

Da so weder NMR-spektroskopische noch massenspektrometrische Untersuchungen eine Zuordnung der neuen Spezies erlauben, könnte hier nur die Einkristallstrukturanalyse endgültig Aufschluss geben, was letztlich in der Mischung aus  $(R_p)\text{-11}$  und  $(R_p)\text{-10}$  mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  gebildet wird. Bislang wurden jedoch noch keine geeigneten Kristalle erhalten, um diese Analyse durchzuführen, so dass damit noch keine abschließende Aussage über die Strukturen getroffen werden kann.

### 3.3.3 *pseudo-ortho* Liganden

In diesem Kapitel werden nun analoge Liganden ohne Abstandshalter, aber mit gleichen Bindungsmotiven und gleichem Substitutionsmuster des [2.2]Paracyclophans dargestellt. So konnte nach erfolgreichen Komplexierungsexperimenten neben dem Vergleich der Bindungsstärke auch die Auswirkung des Abstandes auf das Aggregationsverhalten und das Ausmaß der diastereoselektiven Selbstsortierung studiert werden. Es ist zu erwarten, dass die Nähe der Bindungseinheit einen größeren Effekt der chiralen Information des Rückgrates auf das Selbstsortierungsverhalten ausübt. Allerdings ist der Abstand der Bindungsmotive im Vergleich zu bisher studierten Pyridinen deutlich geringer, weshalb sterische Wechselwirkungen der beteiligten Moleküle nicht auszuschließen sind und sich auf die Stabilität des Aggregates auswirken können. Zudem sind Solvatationseffekte zu bedenken.

#### 3.3.3.1 Synthese und Charakterisierung von Diisocyan-Ligand 15

Die Synthese des Liganden 4,12-Diisocyan[2.2]paracyclophan (*rac*)-**15** startete von dem literaturbekannten<sup>[190-194]</sup> via chiraler HPLC in seine Enantiomere trennbaren *pseudo-ortho* 4,12-Diamin[2.2]paracyclophan (*rac*)-**12**.<sup>[195]</sup> Dieses konnte in einer säurekatalysierten Kondensation mit Ameisensäure zu dem gewünschten 4,12-*N*-Diformamid-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**14** umgesetzt werden. Die Formamidbildung erfolgte erst nach 12 Stunden vollständig an beiden Positionen; das einfach acetylierte Produkt konnte jedoch durch Erhöhen der Reaktionszeit im Ultraschallbad in sehr guten Ausbeuten von 90 % zum Produkt führen (siehe Abbildung 54).

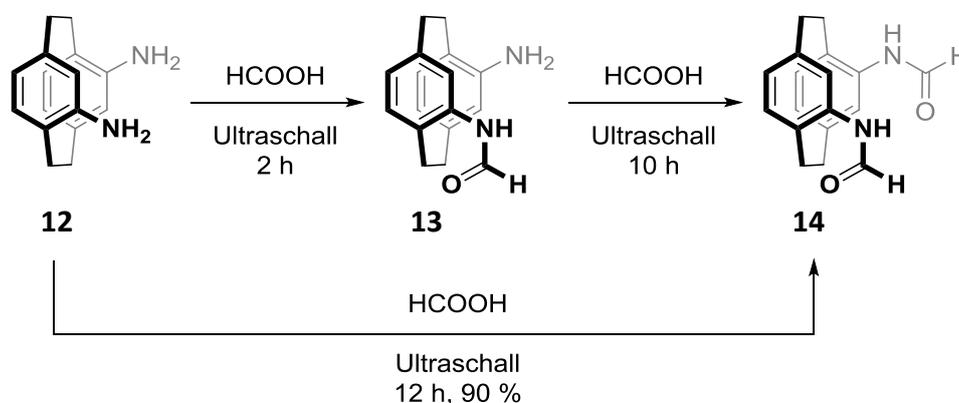


Abbildung 54: Synthese des Formamids (*rac*)-**14** aus der literaturbekannten<sup>[190-194]</sup> Verbindung (*rac*)-**12**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (*rac*)-**14** bei 25 °C in Abbildung 55 zeigt mehr Signale als ursprünglich vermutet. Es war demnach anzunehmen, dass auch hier auf Grund des

partiellen Doppelbindungscharakters der C-N-Amid-Bindung rotamere Verbindungen nebeneinander vorliegen. Um dies zu bestätigen, wurden abermals temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Abbildung 55). Aus diesen ergab sich eine Koaleszenztemperatur zwischen 363 K und 373 K, oberhalb derer nur noch ein gemittelt Signal zu beobachten ist, so dass die Vermutung des Vorliegens von Rotameren bestätigt werden konnte.

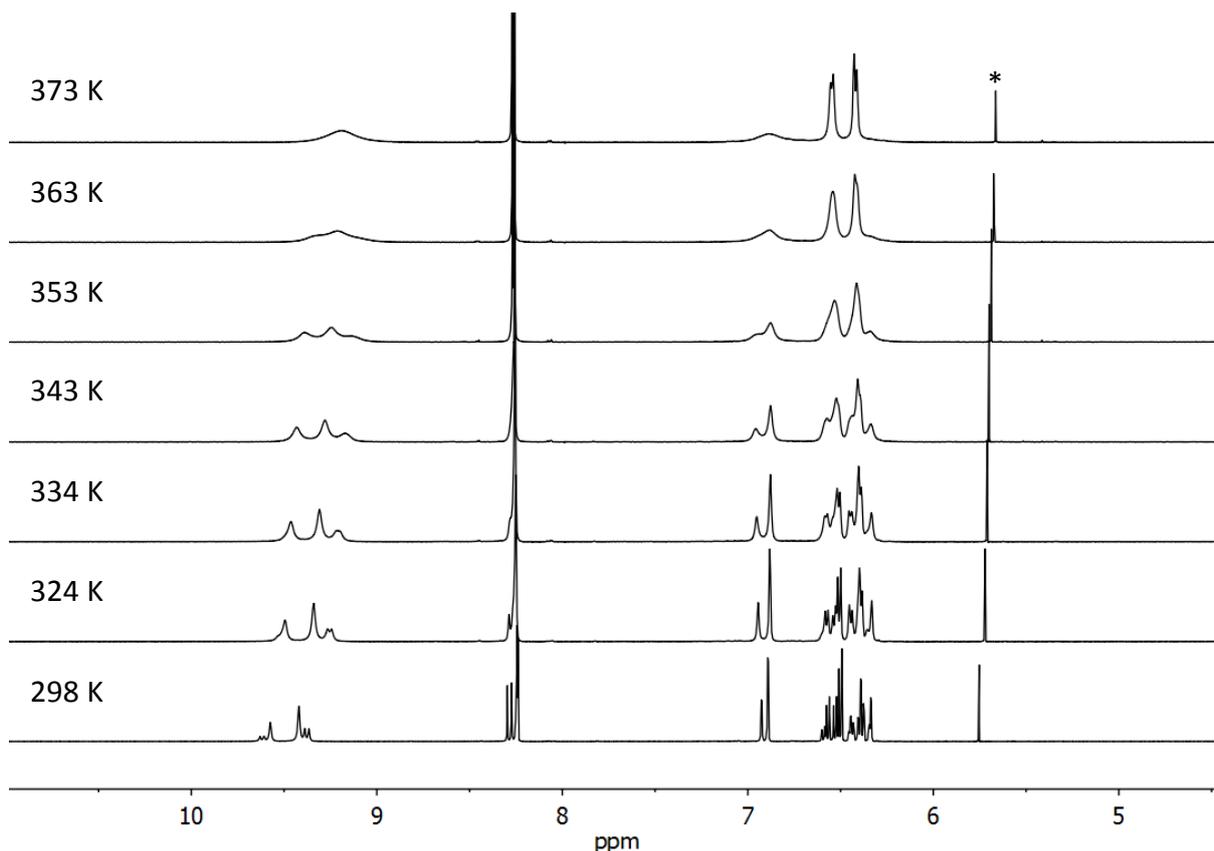


Abbildung 55:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (*rac*)-14 bei unterschiedlichen Temperaturen, 499 MHz in Dimethylsulfoxid- $d_6$ . Die Koaleszenztemperatur liegt zwischen 363 K und 373 K. Das Signal bei 5,8 ppm (mit „\*“ gekennzeichnet) ist Dichlormethan zuzuordnen.

Die anschließende Dehydratisierung mit Dichloroethoxyphosphanoxid oder Phosphoroxchlorid stellte sich als sehr zuverlässig heraus und liefert mit 46 % eine vergleichsweise zufriedenstellende Ausbeute (siehe Abbildung 56).

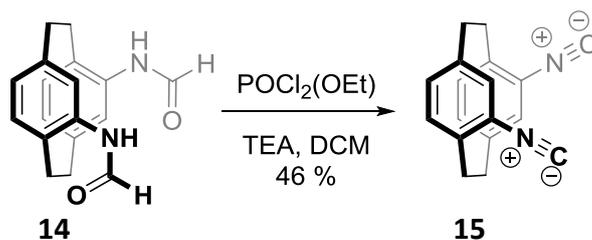


Abbildung 56: Dehydratisierung des difunktionalisierten Formamids (*rac*)-14 zum Liganden (*rac*)-15.

An der chiralen *CHIRALPAK*<sup>®</sup>*IA*-Phase und einer 90/10 Methanol/Wasser-Mischung als Eluent gelang im analytischen Maßstab nur eine Antrennung der Enantiomere, die nicht für eine semipräparative Trennung ausreichte (siehe Abbildung 57, links). Eine mögliche Lösung für dieses Problem könnte eine Racematspaltung des Amins (*rac*)-**12**<sup>[195]</sup> sein.

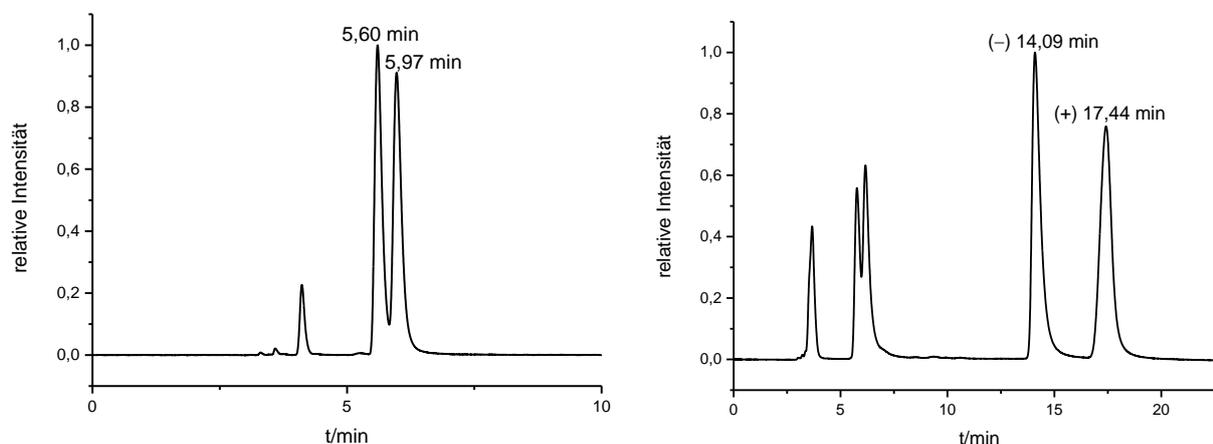


Abbildung 57: Links: Chromatogramm der analytischen Antrennung von (*rac*)-**15** an *CHIRALPAK*<sup>®</sup>*IA*; Eluent: Methanol/Wasser = 90/10; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 265$  nm. Rechts: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**12** an *CHIRALPAK*<sup>®</sup>*IA*; Eluent: *n*-Hexan/2-Propanol = 65/35; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 280$  nm.<sup>[195]</sup>

Die semipräparative Trennung von (*rac*)-**12** konnte, auf Grund eines Trennfaktors von  $\alpha = 1,4$  und einer Auflösung von  $R_s = 1,5$  berechnet aus der analytischen Trennung, mit einer Beladung von 35 mg pro Trennlauf durchgeführt werden. Da bisher noch keine Versuche gemacht wurden, die absolute Konfiguration der erhaltenen Enantiomere zu bestimmen, wurden ECD-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 58 – Links). Eine Berechnung der theoretischen ECD-Spektren war jedoch bislang nicht möglich. Dies hatte zur Folge, dass mittels dieser Methode die absolute Konfiguration noch nicht bestimmt werden konnte. Durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan wurden vermessbare Einkristalle erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass das zweite eluierte Enantiomer der (*R<sub>p</sub>*)-Konfiguration entspricht (siehe Abbildung 58 – Rechts). Aus den isolierten enantiomerenreinen Diaminen **12** könnten also in Zukunft die enantiomerenreinen Diisocyanliganden hergestellt werden.

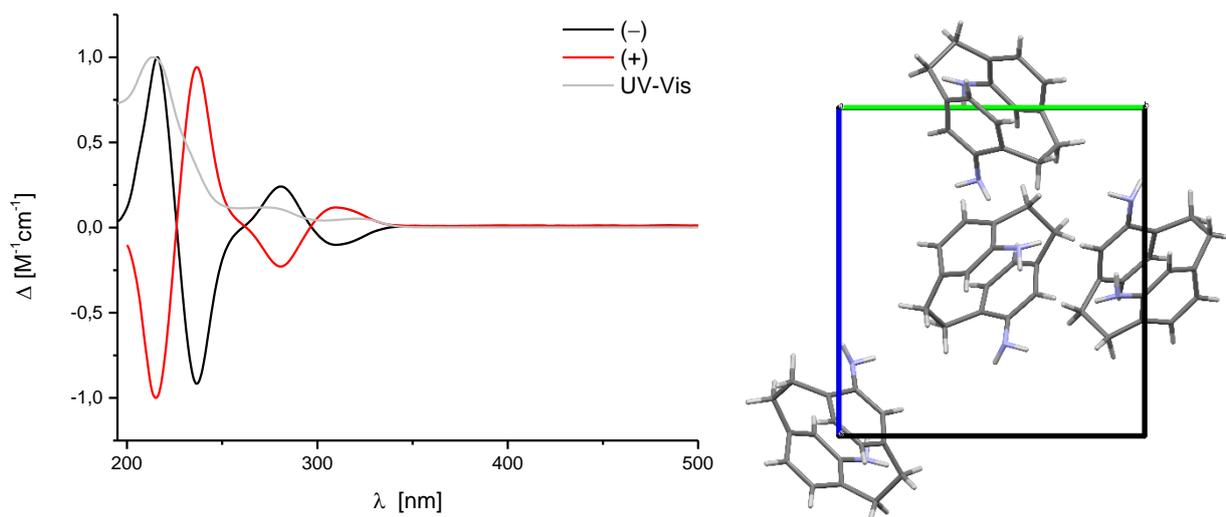


Abbildung 58: Links: Normierte ECD- und UV-Vis-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (-)-12-E1 und (+)-12-E2. Rechts: Kristallstruktur von (+)-(R<sub>p</sub>)-12-E2 mit Blick entlang der *a*-Achse. Raumgruppe: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff.

### 3.3.3.2 Komplexierungsexperimente mit Diisocyan-Ligand 15 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>

Bislang wurden die enantiomerenreinen Liganden (R<sub>p</sub>)- und (S<sub>p</sub>)-**15** allerdings noch nicht synthetisiert, so dass die ersten Komplexierungsexperimente zunächst mit dem racemischen Liganden (*rac*)-**15** durchgeführt wurden. Die Komplexierungsexperimente wurden in Acetonitril durchgeführt. Auf Grund des gleichen Winkels von 60° wurden wie bei Ligand **10** bei einem 1:1-Verhältnis von Ligand zu Palladium(II)salz wiederum die Bildung von 2:2-Aggregate erwartet. Tatsächlich bestätigten die ESI-massenspektrometrischen Daten dies und zeigten keine größeren Aggregate. Nachdem die Stöchiometrie des entstandenen Komplexes analysiert wurde, wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, praktisch wenige Minuten nach der Mischung der Komponenten bei Raumtemperatur, aufgenommen. Das in Abbildung 59 gezeigte Spektrum weist mehrere Signale auf, welche auf die Anwesenheit mehrerer Aggregate hindeutet. Auch ein Erwärmen der Komplexlösung von bis zu drei Tagen bei 55 °C zeigte keinerlei Veränderung des Spektrums; es handelt sich wahrscheinlich um das thermodynamische Minimum des Aggregates.

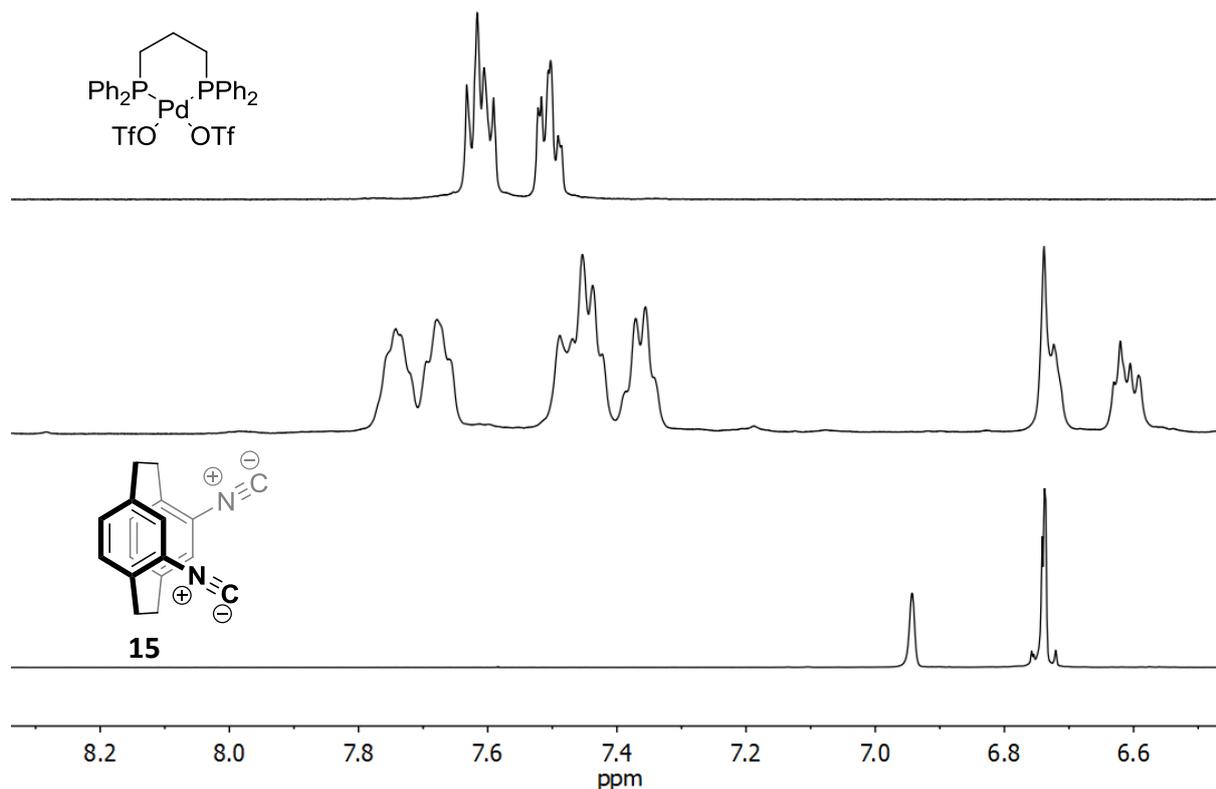


Abbildung 59: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Acetonitril-d<sub>3</sub>. Von oben nach unten: [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>, 1:1-Mischung von Ligand (rac)-15 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>, Ligand (rac)-15.

Anhand von <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektren konnte die Bildung verschieden großer Spezies ausgeschlossen werden. Der Diffusionskoeffizient  $D = 6,68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  passt mit seinem errechneten Durchmesser von  $d = 20,4 \text{ \AA}$  relativ gut mit dem berechneten Werten von  $18,2 \text{ \AA}$  der PM3-minimierten der beiden möglichen Diastereomere überein. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den massenspektrometrischen ESI-Untersuchungen.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren lieferten weitere Hinweise, dass es sich um eine Mischung aus den heterochiralen und homochiralen Komplexen handelt, da in den Spektren zwei verschiedene Signale neben dem Signal des eingesetzten externen Standards (D<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und TFA-d<sub>1</sub> in D<sub>2</sub>O) zu sehen sind, die ein Verhältnis von 2,5:1 aufweisen. Da beide Signale eine starke Hochfeldverschiebung im Vergleich zu dem einzeln vermessenen Palladium(II)salz [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> aufweisen, muss es sich um Aggregate handeln und nicht um das „freie“ Palladium(II)salz. Die stark unterschiedliche Verschiebung der beiden Signale der Diastereomere, lässt die vorher beschriebenen geringen Verschiebungsdifferenzen bei den Aggregaten der Liganden **10** und **11** als vernachlässigenswert erscheinen. Da der Ligand **15** nicht in enantiomerenreiner Form erhalten werden konnte, konnte auch der homochirale

Komplex nicht isoliert hergestellt werden, um dessen Spektrum mit denen der aus dem racemischen Liganden hergestellten Aggregate zu vergleichen. Deshalb kann keine Aussage darüber getroffen werden, welcher der beiden diastereomeren Produkte – die statistisch im Verhältnis 1:1 gebildet werden sollten – offensichtlich bevorzugt entstand.

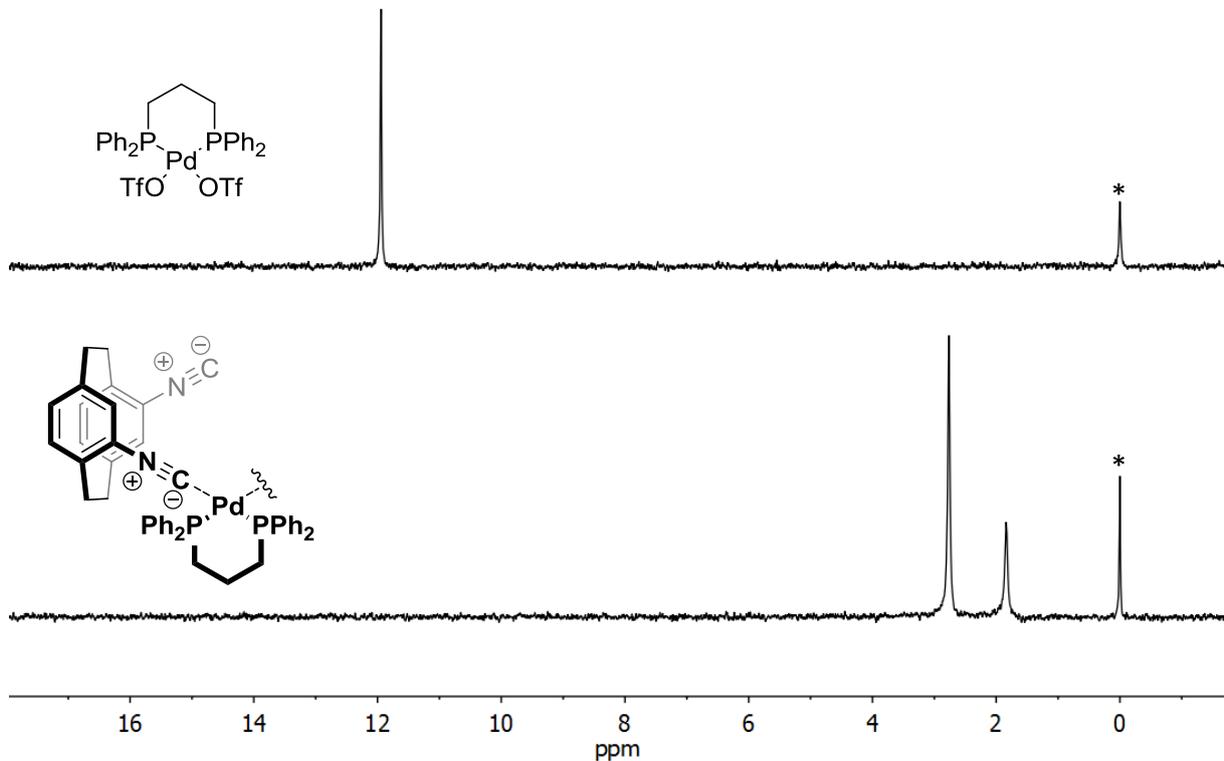


Abbildung 60:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 202 MHz in Acetonitril- $\text{d}_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet); oben:  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , unten: 1:1-Mischung des racemischen Liganden  $(\text{rac})\text{-15}$  mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

Es konnten vermessbare Einkristalle durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in Acetonitril erhalten werden. Deren Analyse zeigt das homochirale 2:2-Aggregat (siehe Abbildung 61). Die asymmetrische Einheit enthält zwei zueinander enantiomorphe homochirale 2:2-Aggregate und sechs Triflatanionen. Für gewöhnlich kristallisiert das heterochirale Aggregat bevorzugt aus, insofern ist die Tatsache, dass das homochirale Aggregat kristallisiert ein guter Hinweis darauf, dass das homochirale Aggregat auch im Überschuss gebildet wird.<sup>[196,149]</sup> Das Integralverhältnis im Vergleich zu der statistischen Mischung zeigt, dass es sich um eine Bevorzugung um den Faktor 2,5 handelt.

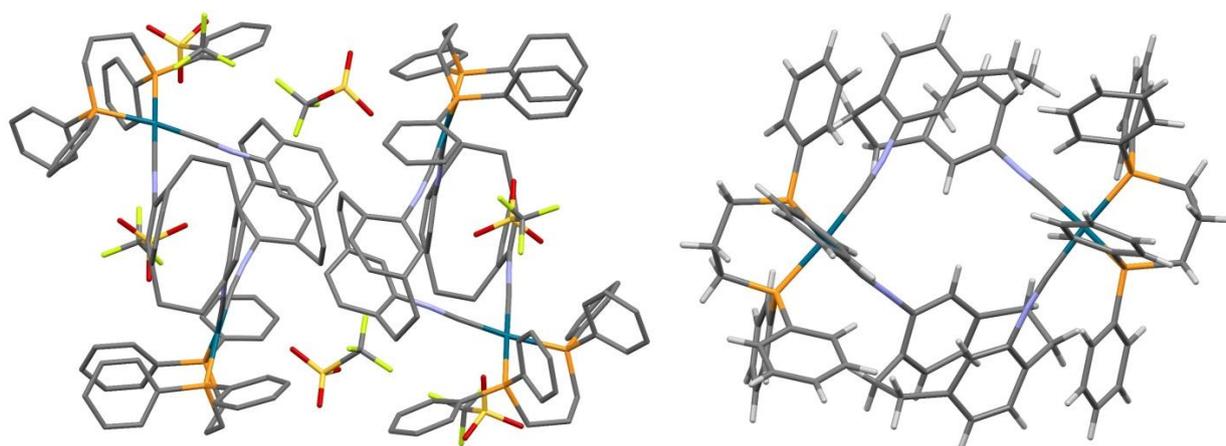


Abbildung 61: Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{rac})\text{-15}\}_2](\text{OTf})_4\}$ , erhalten durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in Acetonitril, Raumgruppe: P1. Links: Asymmetrische Einheit mit den beiden homochiralen Aggregaten. Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Rechts: Ausschnitt zeigt das homochirale 2:2-Aggregat  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_\text{p})\text{-15}\}_2](\text{OTf})_4\}$ . Farbschema: Grau - Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium, grün – Fluor, rot – Sauerstoff, weiß- Wasserstoff.

Um weniger sterisch anspruchsvolle Palladium(II)salze zu verwenden, wurde das von *Fujita* eingeführte *cis*-geschützte Palladium(II)salz  $[(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]^{[197]}$  getestet. Die ersten Experimente wurden in *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt, worin sich ein sofortiger Farbumschlag der Komplexlösung zu einem tiefen Gelb zeigte. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte jedoch kein diskretes Aggregat, sondern nur ein Grundrauschen, was auf die Bildung von oligo- oder polymeren Strukturen hindeutet. Auch durch Erwärmen der Komplexlösung auf  $55\text{ }^\circ\text{C}$  für bis zu 15 Stunden wurde keine Änderung des Spektrums beobachtet, allerdings wurde ein schwarzer Niederschlag erhalten, der sich nicht mehr auflöst. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Experimente mit  $[(\text{en})\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$  und dem Liganden *(rac)*-**15** unternommen.

### 3.3.3.3 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Dicyan-Ligand 16

Auf der Suche nach einem geometrisch analogen Liganden zu Ligand *(rac)*-**15** konnte in der Literatur der Ligand 4,12-Dicyan[2.2]paracyclophan *(rac)*-**16** gefunden werden.<sup>[198]</sup> Allerdings wurden bisher keine Komplexierungsexperimente mit diesem Liganden beschrieben. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die beschriebene Ausbeute ausgehend von *(rac)*-**5** nur 10 % betrug.<sup>[198]</sup> Trotz eines vermeintlichen Nachteils wurde deshalb ein längerer Syntheseweg auf Grund der bekannten Kreuzkupplungsaktivität von *(rac)*-**1**<sup>[63]</sup> gewählt. Aus diesem konnte die Ausbeute ausgehend von *(rac)*-**5** über eine Iodierung<sup>[106]</sup> und anschließende *Negishi*-Kreuzkupplung von 10 % auf 68 % verbessert werden (siehe Abbildung 62).

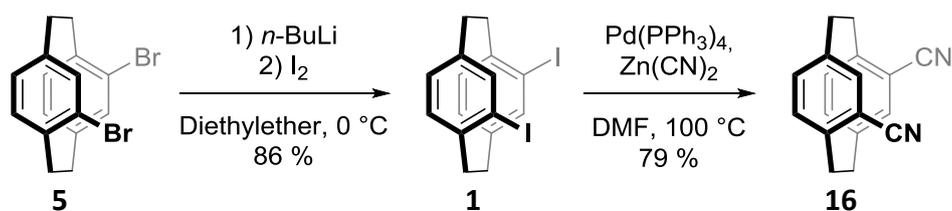


Abbildung 62: Synthese des literaturbekannten Liganden (*rac*)-16<sup>[198]</sup> aus dem literaturbekannten Verbindungen (*rac*)-1<sup>[106]</sup> und (*rac*)-5<sup>[199]</sup>.

Die Enantiomere des Liganden (*rac*)-16 konnten sowohl im analytischen als auch semipräparativen Maßstab mittels HPLC an der Polysaccharid-Phase *CHIRALPAK®IA* getrennt werden. Als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Ethanol im Verhältnis 80/20 verwendet, wobei eine ausreichende Trennung mit einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,4$  und einer Auflösung von  $R_s = 1,5$  erreicht werden konnte. Eine semipräparative Trennung mit einer Beladung von 10 mg pro Trennlauf war dadurch möglich (siehe Abbildung 63).

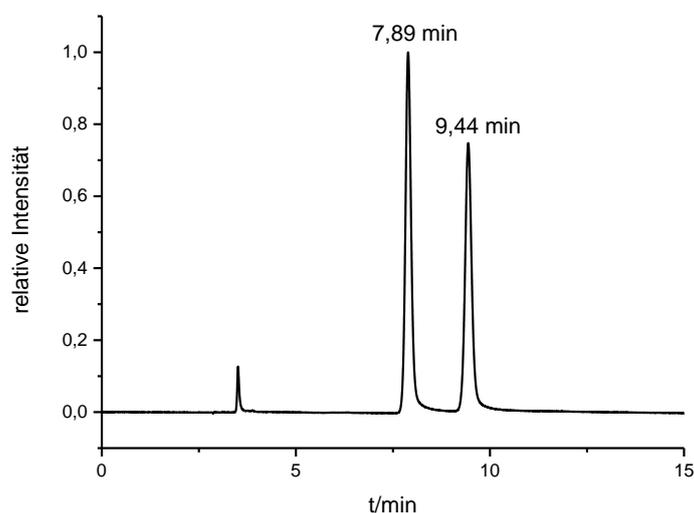


Abbildung 63: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-16 an *CHIRALPAK®IA*; Eluent: *n*-Hexan/Ethanol = 80/20; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 280$  nm.

Da dieses Derivat in der Literatur bislang nur racemisch bekannt war, ist eine Bestimmung der absoluten Konfiguration der erhaltenen Enantiomere essentiell. Diese erfolgte durch Einkristallstrukturanalyse, da in diesem Fall der Vergleich der experimentell bestimmten und der theoretisch simulierten ECD-Spektren keine genaue Zuordnung zuließ. Die Kristallstruktur des als zweites eluierten Enantiomers ist in Abbildung 64 dargestellt und weist eine (+)-(*R*<sub>p</sub>)-Konfiguration des Liganden auf. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Liganden.

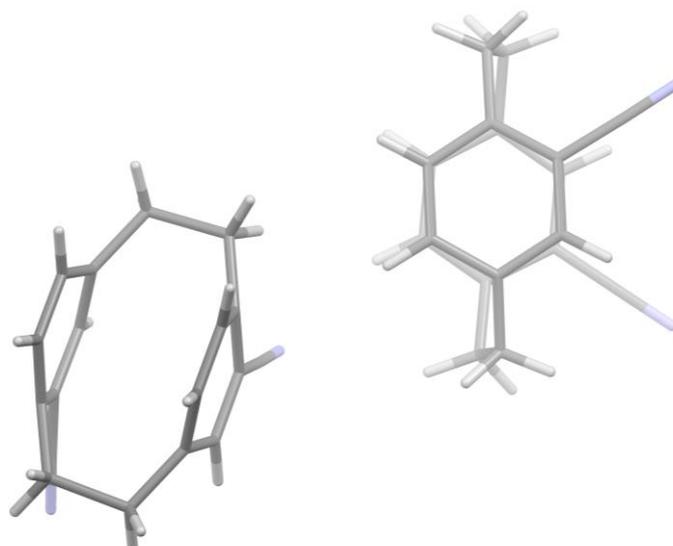


Abbildung 64: Kristallstruktur von (+)-(R<sub>p</sub>)-16-E2, Raumgruppe: P2<sub>1</sub>. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff.

### 3.3.3.4 Komplexierungsexperimente mit Ligand 16 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>

Im Vergleich zu Ligand **15** variiert nur die Bindungseinheit des Liganden **16**. Der Winkel von etwa 60° und der Abstand zum chiralen Rückgrat bleiben unverändert. Da Ligand **15** 2:2-Aggregate ausbildet, wurden auch hier dinukleare Komplexe erwartet. Die PM3-minimierte Struktur des homochiralen Komplexes ist in Abbildung 65 dargestellt.

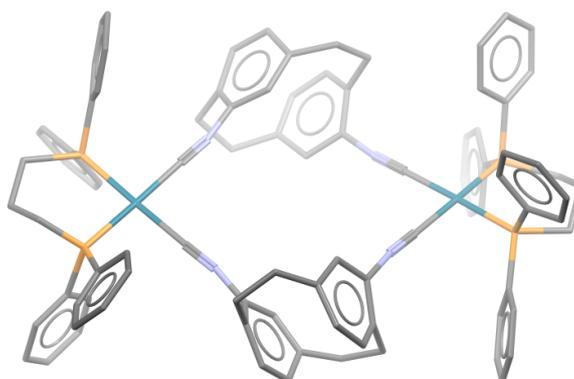


Abbildung 65: PM3-minimierte Struktur des 2:2-Aggregates des enantiomerenreinen Liganden (S<sub>p</sub>)-16 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>. Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

Im Falle des Liganden **16** kann kein Acetonitril als Lösungsmittel für den Komplexansatz verwendet werden, da die Lösungsmittelmoleküle mit dem Liganden um die Koordinationsstellen des Palladiums konkurrieren würden. Die Experimente erfolgten in Dichlormethan oder Nitromethan und führten jeweils zu den gleichen Schlussfolgerungen. Im Folgenden werden nur die Experimente in Nitromethan aufgeführt.

Massenspektrometrische Untersuchungen lieferten erneut keine aussagekräftigen Befunde, da die Bindung zwischen Cyaneinheit und Palladium zu schwach ist, um intakte Komplexe detektieren zu können.<sup>[187,164,189]</sup> Auf Grund der Signalverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte dennoch von einer vollständigen Aggregation ausgegangen werden. Um trotz fehlender massenspektrometrischer Informationen Hinweise auf die Größe des entstandenen Aggregates zu erhalten, wurden  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren aufgenommen. Diese lassen ebenfalls eine  $^1\text{H}$ -Signal-Verschiebung erkennen, es finden sich jedoch vermutlich zwei einzelne Aggregate, die nicht mehr der Größenordnung des „freien“ Liganden und des eingesetzten  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ -Salzes entsprechen, jedoch auch zu klein für ein 2:2-Aggregat sind (siehe Abbildung 66). Demnach scheint es, dass kein diskretes Aggregat entstanden ist. Auf Grund der Verschiebung der Protonensignale und der Änderung der Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu dem „freien“ Liganden muss jedoch eine zumindest teilweise ablaufende Komplexierung stattgefunden haben.

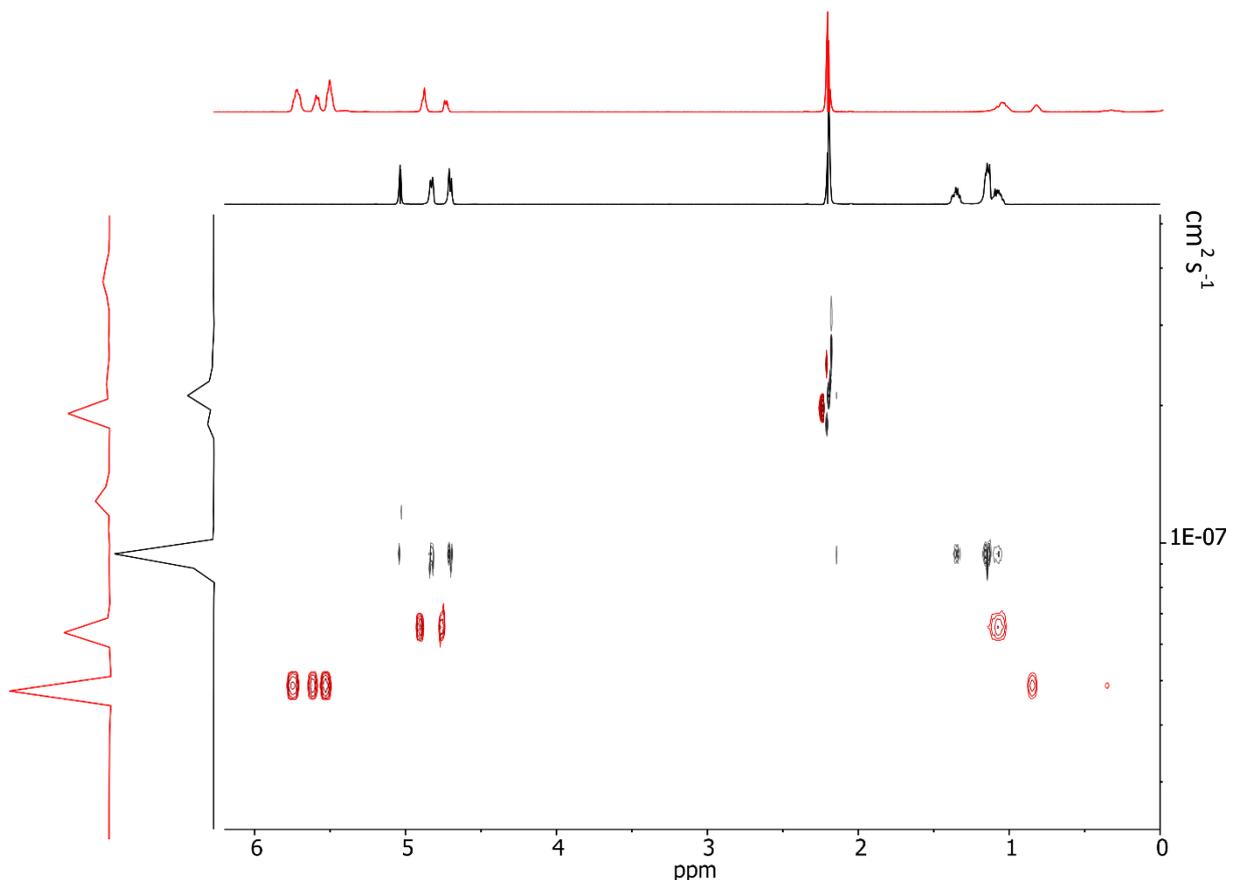
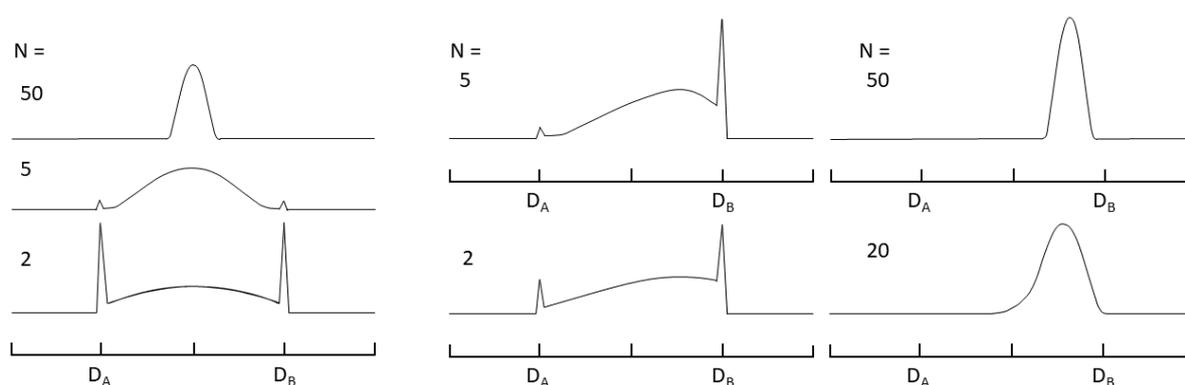


Abbildung 66: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $\text{d}_3$  von: Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-16, Diffusionskoeffizient  $D = 9,33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 7,6 \text{ \AA}$  (schwarz) und der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-16 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient des Liganden-Anteils  $D = 6,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,7 \text{ \AA}$ , Diffusionskoeffizient des dppp-Anteils  $D = 5,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,9 \text{ \AA}$  (rot).

Der Größenunterschied zwischen dem unkomplexierten Liganden (schwarz) und den Signalen bei größeren Diffusionskoeffizienten (rot) könnte eventuell für einen Gleichgewichtszustand zwischen den Ausgangssubstanzen und des Aggregates sprechen. In der Literatur wurde bei aciden Protonen von einem chemischen Austausch gesprochen, der theoretisch und praktisch beschrieben wurde und ebenfalls eine Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spur verursacht.<sup>[200-202]</sup> Um dieses Phänomen zu verstehen, muss das Konzept des chemischen Austauschs auf die Diffusionsebene übertragen werden.<sup>[203]</sup> Während der Diffusionsmessung wechseln nicht nur die Aggregate durch Diffusionsbewegungen ihren Ort, sondern die Komponenten des Aggregates werden zusätzlich noch ausgetauscht. Es handelt sich demnach um ein dynamisches System. Für einen schnellen Austauschprozess entsteht je nach System nur ein einzelnes Signal bei einem gemittelten Diffusionskoeffizienten. Für den speziellen Fall gleich besetzter Zustände zweier Spezies wird ein Signal mittig von den zwei Ausgangsspezies gezeigt (siehe Abbildung 67 – links). Für den wahrscheinlicheren Fall, dass die zwei Zustände nicht gleich besetzt vorliegen, verschiebt sich das gemittelte Signal zu dem höher besetzten Zustand (siehe Abbildung 67 – rechts).<sup>[200]</sup> Sollte dieser einen größeren Diffusionskoeffizienten (kleineren Durchmesser) besitzen, so wird ein Signal mit ebenfalls etwas größerem Diffusionskoeffizienten sichtbar und erschwert die Auswertung der gemessenen Daten. Das bedeutet, dass  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektren durch schnelle Austauschprozesse nur gemittelte Signale zeigen, deren Positionen wiederum von den experimentellen Parametern und der jeweiligen Austauschrate abhängen.<sup>[200,204]</sup>



**Abbildung 67:** Links: Diffusionsspektren für eine Spezies mit zwei Austauschstellen mit gleich besetzten Zuständen. Rechts: Diffusionsspektren für eine Spezies mit zwei Austauschstellen mit ungleich besetzten Zuständen ( $p_a = 0,3$ ).  $N$  ist eine dimensionslose Variable, wobei  $N$  die durchschnittliche Anzahl an Spinänderungen während der Zeit  $t$  beschreibt.  $p_a$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Besetzung der Stelle  $a$ .<sup>[200]</sup>

Bei langsameren Austauschprozessen können so mehrere Signale mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten aufgelöst werden, obwohl nur eine Spezies in Lösung vorliegt, und

den Anschein erwecken, dass zusätzliche Komponenten in der Lösung vorliegen.<sup>[204,202]</sup> Diese beschriebene Aufspaltung passt zu den Befunden, die die überlagerten <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektren der Komplexlösung in Abbildung 66 zeigen. Allerdings handelt es sich hier nicht um den Austausch acider Protonen, sondern wahrscheinlich um einen metallo-supramolekularen Ligandenaustausch. Dieser könnte durch die sterisch anspruchsvollen dppp-Liganden des Palladiums auf Grund von sterischen Wechselwirkungen mit dem [2.2]Paracyclophanrückgrat begünstigt werden. Es ist erstaunlich, dass für den Komplex des Liganden (*rac*)-**15** mit [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> im Gegensatz zu Ligand (*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**16** mit [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> ein aussagekräftiges <sup>1</sup>H-DOSY-NMR aufgenommen werden konnte, obwohl Ligand **15** genauso groß ist und sehr ähnliche Bindungswinkel aufweist wie Ligand **16**. Dies deutet darauf hin, dass es sich nicht lediglich um einen sterischen Einfluss handeln könnte, sondern vielmehr auch die Bindungsstärke des Liganden eine Rolle spielt. Im Vergleich zu dem Liganden **15** ist die Cyan-Palladiumbindung deutlich schwächer als die von Isocyan- oder auch Pyridineinheiten. Natürlich kann die Stärke der Bindung ebenfalls eine große Rolle bei Austauschprozessen spielen, weshalb beide Befunde der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ebenfalls zu den in der Literatur erwähnten Austauschprozessen passen. Es ist anzumerken, dass die Hochfeldverschiebung des deutlich stärker bindenden Liganden **15** im Vergleich zu Ligand **16** bedeutend ausgeprägter ausfällt. Hier könnte es sich eventuell ebenfalls um ein gemittelttes Signal handeln, wenn die Bindungsbildung und Bindungsdissoziation sehr schnell abläuft. Das Signal bei einem Diffusionskoeffizienten  $D = 6,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (rot) müsste aus dem Anteil des „freien“ Liganden **16**, dem Liganden mit einer Palladium-Einheit, dem Liganden mit zwei Palladium-Einheiten sowie dem fertigen 2:2-Aggregat bestehen (siehe Abbildung 68). Genauso müsste das Signal bei dem kleineren Diffusionskoeffizienten  $D = 5,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (rot) aus der Palladium-Einheit, der Palladium-Einheit mit einem Liganden, der Palladium-Einheit mit zwei Liganden sowie dem fertigen 2:2-Aggregat bestehen (siehe Abbildung 68). In welchem Verhältnis diese Substanzen zueinanderstehen, kann nicht endgültig gesagt werden.

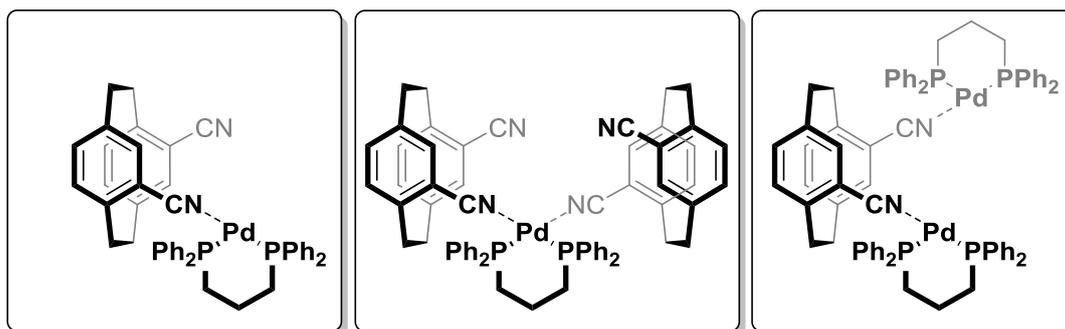


Abbildung 68: Denkbare Zwischenprodukte bei der  $^1\text{H}$ -DOSY-Messung des Komplexansatzes ( $S_p$ )-**16** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

Für den Fall von Protonenaustauschprozessen an Flavon und Maltotriose in Dimethylsulfoxid, ausgelöst durch Spuren von Wasser in der Probe, wurde diese durch Einsatz einer neuen Pulssequenz (PROJECTED) unterdrückt und eine zusammengehörige DOSY-NMR-Spur erzeugt.<sup>[202]</sup> Die Verwendung des PROJECTED-DOSY-Experiments für supramolekulare Systeme wurde in der Literatur bisher noch nicht untersucht. Obwohl eine einfache Übertragung der Protonenaustauschprozesse auf supramolekulare Metallkoordination wahrscheinlich nicht möglich ist, wurde die Komplexlösung anhand der beschriebenen PROJECTED-Pulssequenz untersucht. Bisher wurde jedoch noch keine zusammenhängende  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spur der Komplexlösung mit der PROJECTED-Pulssequenz erhalten. Wie schon erwartet ist eine einfache Übertragung eines Protonenaustauschprozesses auf einen supramolekularen Ligandenaustauschprozess nicht möglich. Hinzu kommt, dass auf Grund dieses Austauschprozesses auch keine genaue Aussage über die Größe des entstandenen Aggregates möglich ist, weil sich dieses im Gleichgewicht mit kleineren Fragmenten befindet, die zusammen ein gemitteltetes Signal ergeben. Um dies abschließend zu klären, wäre die Einkristallstrukturanalyse sehr hilfreich.

Trotz der ungeklärten Stöchiometrie des Komplexes mit dem enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**16** wurde das Aggregationsverhalten des racemischen Liganden (*rac*)-**16** untersucht. Auch hier gelang es nicht, die Aggregate mittels ESI-Massenspektrometrie nachzuweisen. Allerdings fand auch hier eine Signalverschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum statt, die auf eine erfolgreiche Komplexierung zurückzuführen ist. Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**16** mit denen des racemischen Liganden (*rac*)-**16** zeigen teilweise signifikante Unterschiede (siehe Abbildung 69). Das Proton, welches in *meta*-Position zu der Cyaneinheit steht, weist keinen Shift auf. Allerdings ist für Protonen in *ortho*- und *para*-Position zu der Cyangruppe eine nahezu gespiegelte Aufspaltung zu erkennen. Die Signale der dppp-Liganden zeigen

hingegen keine messbare Verschiebung. Ob es sich um einen geringen Konzentrationseffekt handelt oder sich um eine tatsächliche Verschiebung handelt, die einen homochiralen Komplex ausschließt, kann anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht abschließend gesagt werden.

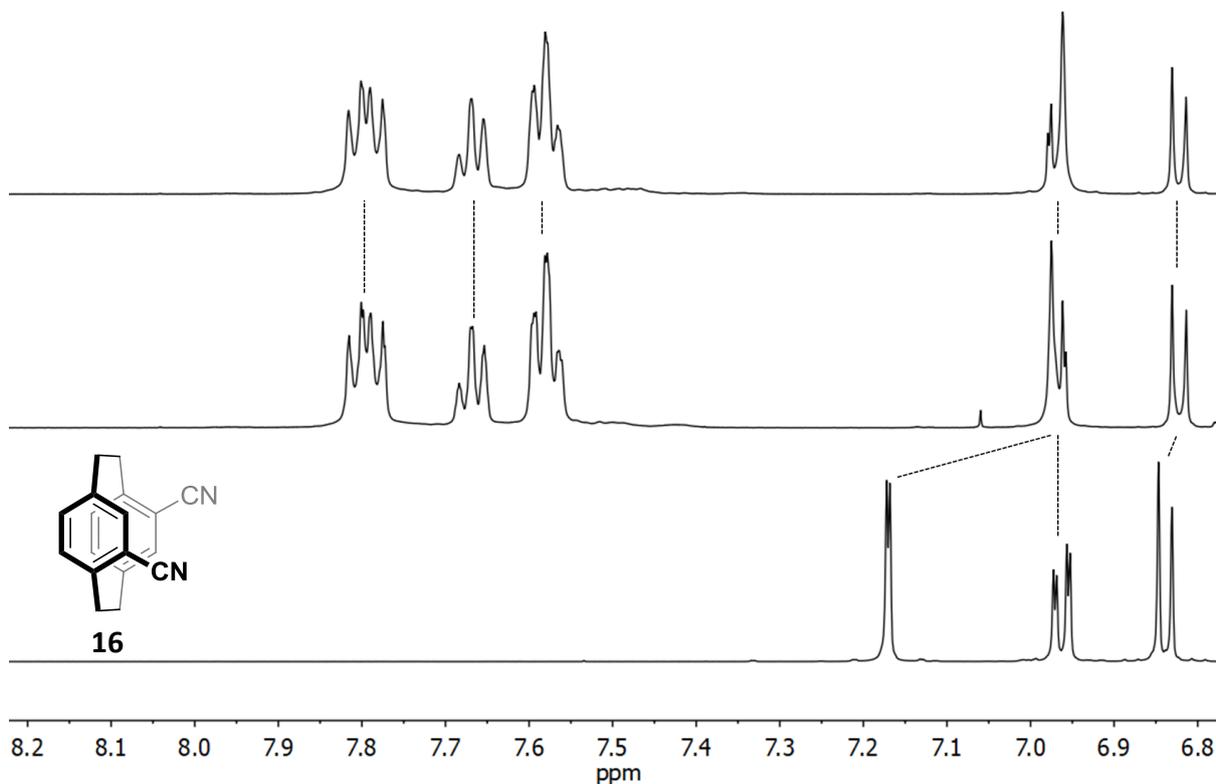


Abbildung 69: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**16** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von (*rac*)-**16** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand (*rac*)-**16**.

Das  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum der Komplexlösung des racemischen Liganden (*rac*)-**16** zeigt das gleiche Verhalten wie das homochirale Aggregat aus dem enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**16**. Auch hier wird eine Aufspaltung der verschobenen Protonensignale in einen [2.2]Paracyclophan-Teil und den dppp-Teil beobachtet. Diese zeigten nahezu die gleichen Diffusionskoeffizienten wie die im Fall des enantiomerenreinen Liganden erhaltenen Werte (Diffusionskoeffizient des Liganden-Anteils  $D = 6,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,6 \text{ \AA}$ , Diffusionskoeffizient des dppp-Anteils  $D = 5,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,8 \text{ \AA}$ ).

Um das Selbstsortierungsverhalten genauer zu untersuchen, wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des homochiralen Komplexes mit den enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**16** mit dem Komplex mit dem racemischen Liganden (*rac*)-**16** verglichen. Es wurde eine geringe

Verschiebung ( $\Delta\delta = 0,05$  ppm) festgestellt. Diese liegt deutlich unter der Verschiebung der beiden diastereomeren Aggregate des Liganden **15** ( $\Delta\delta = 1,00$  ppm), allerdings auch etwas über der Verschiebung der homochiralen Aggregate des Liganden **10** ( $\Delta\delta = 0,02$  ppm). Die nahezu identischen NMR-Spektren sprechen für ein *narcissistic self-sorting*, jedoch kann dies nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden. Um ein *social self-sorting* vollends auszuschließen, wäre eine Einkristallstrukturanalyse nötig. Vermessbare Einkristalle konnten bisher jedoch nicht erhalten werden.

### 3.3.4 Vergleich der Resultate der *pseudo-ortho* Liganden

Nach der erfolgreichen Durchführung der Synthesen und anschließender Komplexierungen der racemischen Liganden **10**, **11**, **15** und **16** als auch der enantiomerenreinen Liganden **16**, **10** und **11** zeigt sich ein gewisser Trend der Liganden.

Ligand **11** weist wegen des Phenylabstandhalters einen größeren Abstand zu der Palladiumeinheit auf und zeigte keine Aufspaltung der DOSY-Signale trotz seiner vergleichsweise schwachen Bindung zu Palladium(II). Ein Vergleich der in Abbildung 70 dargestellten  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren und deren Diffusionskoeffizienten sowie der daraus berechneten hydrodynamischen Durchmesser der Aggregate für die Liganden **10** und **11** zeigt, dass der schwächer bindende Ligand **11** kleinere Durchmesser (19,2 Å) aufweist, als der stärker bindende Ligand **10** (24,6 Å). Ein möglicher Grund könnte die bessere Dissoziationsfähigkeit des Liganden **11** gegenüber **10** sein, wodurch für einen schnellen Austauschprozess ein gemittelttes Signal bei kleineren Durchmessern entstehen könnte. Eine alternative Erklärung wäre die Veränderung der apikalen Positionen des Palladium(II)ions durch Gegenionen oder auch Lösungsmittelmoleküle. Hierdurch wäre die Koordinationssphäre der Palladium(II)ionen erweitert und es könnten größere hydrodynamische Durchmesser erhalten werden. Für beide Liganden kann von einer homochiralen 2:2-Aggregation im Sinne eines *narcissistic self-sortings* ausgegangen werden.

Der racemische Isocyanligand **15** ohne Phenylabstandshalter bildete selektiv mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  2:2-Aggregate, wie massenspektrometrisch und mittels  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren eindeutig belegt wurde. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren unter Verwendung des racemischen Liganden zeigten allerdings keinen einzelnen Signalsatz. Es konnten keine Vergleichsspektren mit dem enantiomerenreinen Liganden aufgenommen werden, da dieser

bisher nicht synthetisiert wurde. Allerdings konnte anhand der Kristallstrukturanalyse gezeigt werden, dass es sich bei einem Teil der Signale um homochirale 2:2-Komplexe im Sinne eines *narcissistic self-sortings* handelt. Demnach konnte von einer Mischung aus homochiralen und heterochiralen Aggregaten ausgegangen werden, wobei eines der beiden präferiert in einem Verhältnis von 2,5:1 gebildet wurde.

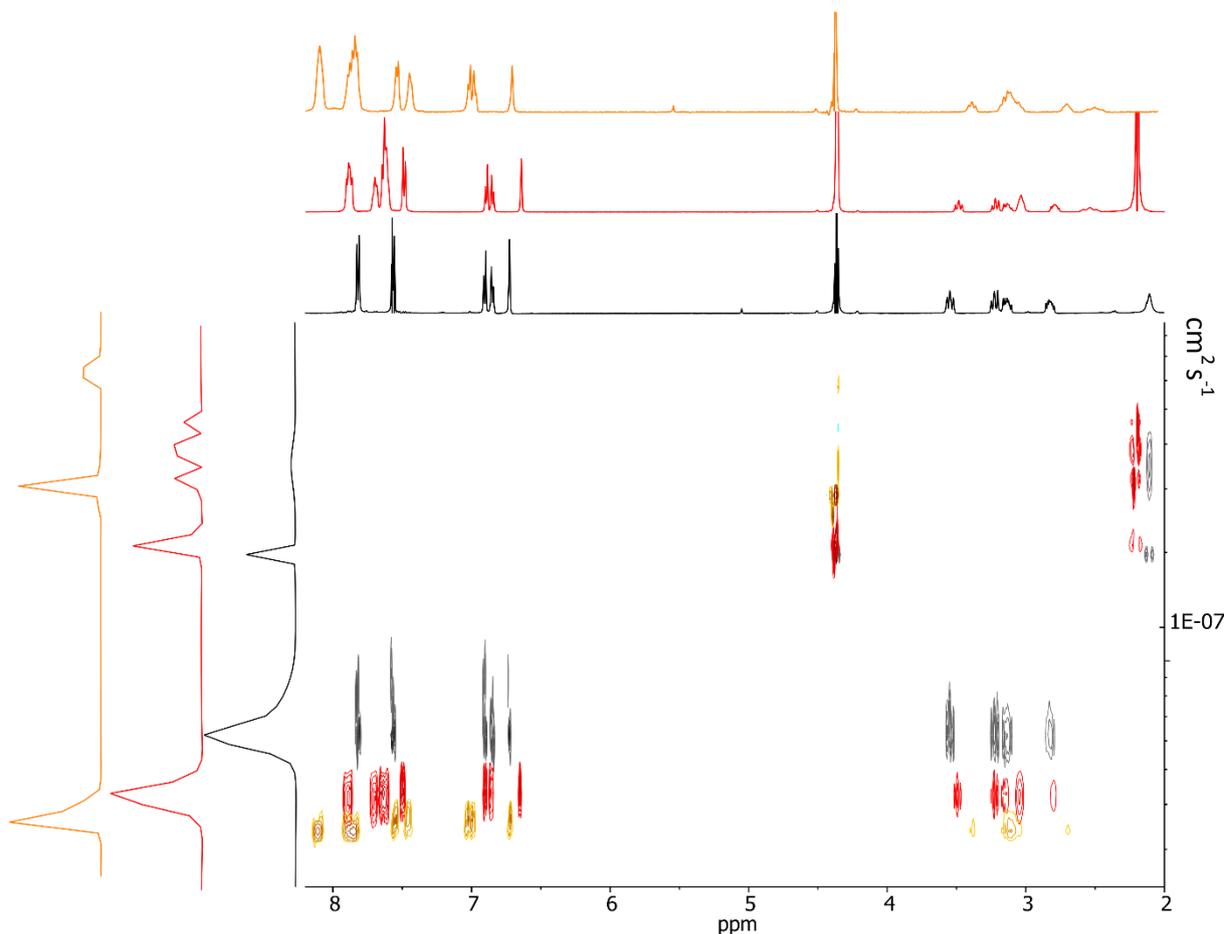


Abbildung 70: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $\text{d}_3$  von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**11**, Diffusionskoeffizient  $D = 8,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein-Gleichung*  $d = 8,4 \text{ \AA}$  (schwarz) und der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**11** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 4,46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein-Gleichung* mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 19,2 \text{ \AA}$  (rot), der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**10** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein-Gleichung* mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 24,6 \text{ \AA}$  (gelb).

Der schwächer bindende, aber gleich große Ligand **16** zeigte eine teilweise verlaufende Aggregation, die durch die Aufspaltung der DOSY-Signalspur in einen dppp- und einen Ligandenanteil gezeigt wurde und auf eine 2:2-Aggregation im Sinne eines *narcissistic self-sortings* hindeutet. Hier könnten sterisch ungünstige Wechselwirkungen oder repulsive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Palladium(II)-Ionen im Zusammenspiel mit einer wenig begünstigten Solvation Gründe für die geringere Stabilität im Vergleich zu den Aggregaten mit Ligand **11** sein.

### 3.3.5 *pseudo-meta* Liganden mit Phenylabstandshalter

Das *pseudo-meta* Substitutionsmuster des chiralen Rückgrats bietet einen größeren Winkel von  $120^\circ$ , mit dem nun ein Vergleich des kleineren Winkels des *pseudo-ortho* Liganden **11** bei gleichem Abstand der gleichen Bindungseinheit möglich ist.

#### 3.3.5.1 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Dicyan-Ligand **18**

Die Synthese von 4,12-Bis(4-cyanphenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**18** wurde ausgehend von dem literaturbekannten *pseudo-meta* 4,15-Diod[2.2]paracyclophan (*rac*)-**17**<sup>[63]</sup> mittels einer *Suzuki*-Kreuzkupplung mit dem kommerziell erhältlichem 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonnitril durchgeführt (siehe Abbildung 71).

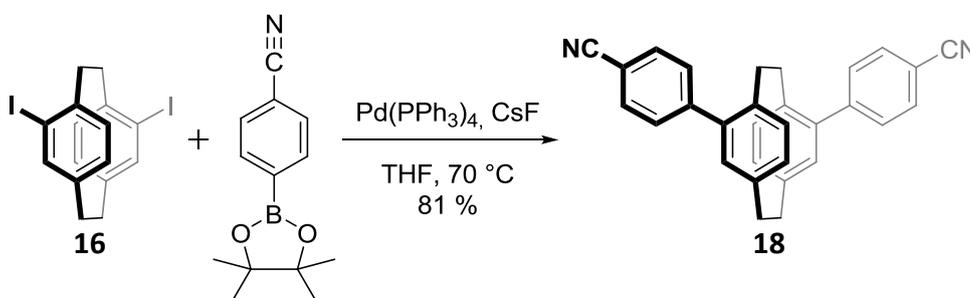


Abbildung 71: Synthese des Liganden (*rac*)-**18** aus dem literaturbekannten (*rac*)-**17**<sup>[19]</sup>.

Via analytischer und semipräparativer HPLC war eine Trennung des Racemats an der chiralen Säule CHIRALPAK<sup>®</sup>IB möglich. Als Eluent wurde ein Gemisch aus Methanol und Wasser im Verhältnis 95/5 verwendet, wobei eine ausreichende Trennung mit einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,7$  und einer Auflösung von  $R_s = 2,3$  erreicht werden konnte (Abbildung 72).

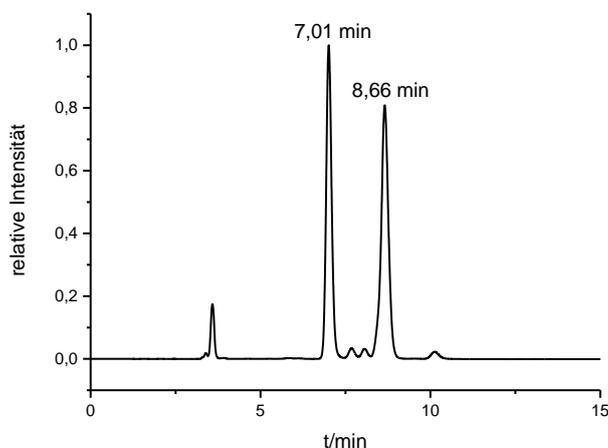


Abbildung 72: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**18** an CHIRALPAK<sup>®</sup>IB; Eluent: Methanol/Wasser = 85/15; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 256$  nm.

Wie in einigen bereits oben beschriebenen Fällen konnte aufgrund fehlender Kristalldaten die absolute Konfiguration der Enantiomere nur durch Messung von ECD-Spektren und deren Vergleich mit berechneten ECD-Spektren erreicht werden (siehe Abbildung 73). Demnach besitzt das zuerst eluierte Enantiomer (–)-**18**-E1 eine ( $R_p$ )-Konfiguration.

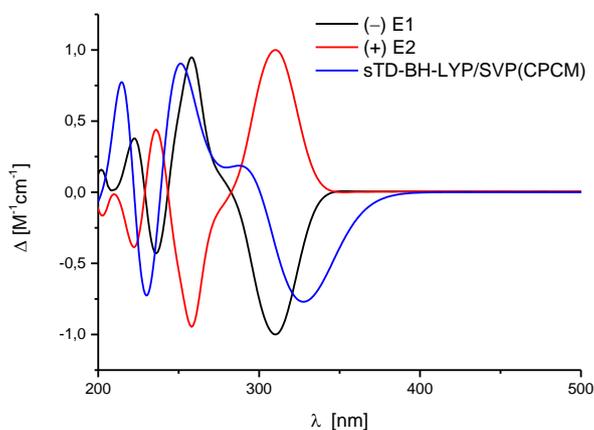


Abbildung 73: Vergleich der normierten experimentellen ECD-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (–)-**18**-E1 (schwarz) und (+)-**18**-E2 (rot) mit dem mittels sTD-MD-BH-LYP/SVP(CPCM) berechneten ECD-Spektrum der ( $R_p$ )-Konfiguration.

### 3.3.5.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand **18** und $[Pd(dppp)](OTf)_2$

Das Komplexierungsverhalten von Ligand **18** wurde in racemischer und enantiomerenreiner Form mit  $[Pd(dppp)](OTf)_2$  in einer 1:1-Stöchiometrie untersucht. Auf Grund des größeren Bindungswinkels wären neben 2:2-Aggregaten auch 3:3-Aggregate möglich (siehe Abbildung 74).

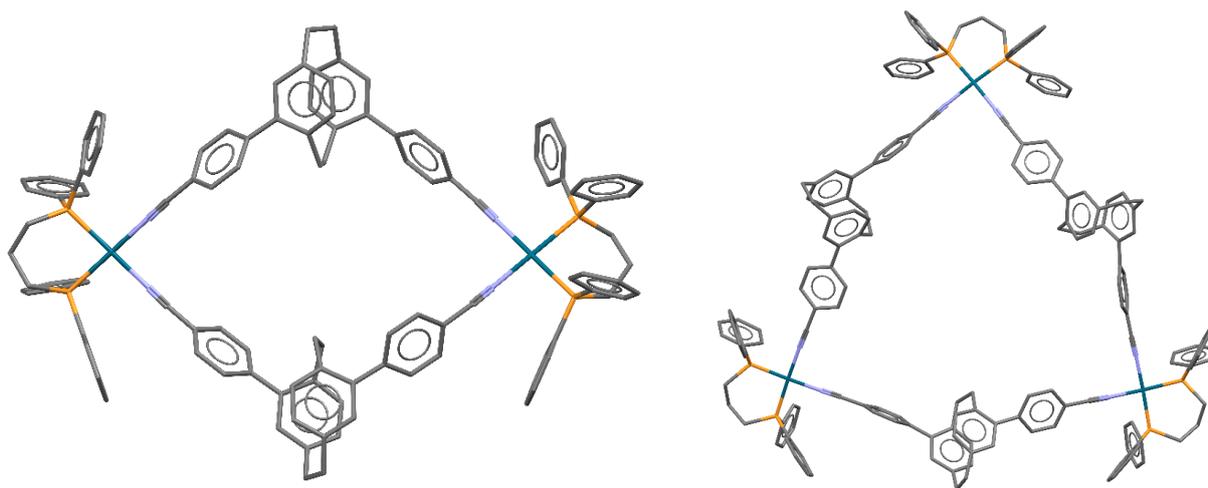


Abbildung 74: PM3-minimierte Strukturen der möglichen Komplexe des Liganden **18**. Links: 2:2-Aggregat  $[Pd_2(dppp)_2\{(R_p)\text{-18}\}_2]$ . Rechts: 3:3-Aggregat  $[Pd_3(dppp)_3\{(R_p)\text{-18}\}_3]$ . Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

Die Umsetzung des Liganden **18** mit  $[Pd(dppp)](OTf)_2$  erfolgte ebenfalls in Nitromethan. Erneut konnte auf Grund der schwächeren Bindung zwischen Cyaneinheit und Palladium

keine aussagekräftigen massenspektrometrischen Daten erhalten werden, da das entstandene Aggregat selbst unter den sehr milden ESI-Bedingungen nicht stabil ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hingegen zeigte sich neben einer sehr geringen Verschiebung der Signale des [2.2]Paracyclophanrückgrats eine starke Verschiebung der Signale der Phenylprotonen ins Hochfeld, resultierend in einem zufällig isochronen Signal, die auf eine erfolgreiche Komplexierung hindeutet. Um die fehlende Stöchiometrieinformation der fehlenden massenspektrometrischen Untersuchung auszugleichen, wurden  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 75). Diese zeigen ebenfalls eine  $^1\text{H}$ -Signal-Verschiebung, allerdings auch wieder zwei unterschiedliche Signalspuren, die nicht mehr die Größenordnung des „freien“ Liganden und des eingesetzten  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ -salzes besitzen, zunächst jedoch zu klein für ein 2:2-Aggregat scheinen und so auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Spezies hindeuten. Dies erinnert an die Befunde für Ligand **16**. Auf Grund der Verschiebung der Protonensignale und der Änderung der Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu dem unkomplexierten Liganden muss jedoch auch hier eine zumindest teilweise ablaufende Komplexierung stattgefunden haben. Es handelt sich wahrscheinlich auch hier um ein supramolekulares Austauschphänomen. Der aus dem Diffusionskoeffizienten  $D = 7,02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  berechnete hydrodynamische Durchmesser von  $10,0 \text{ \AA}$  des Liganden (schwarz) ist deutlich kleiner als der mittels dem Diffusionskoeffizienten von  $D = 5,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  ermittelte hydrodynamische Durchmesser von  $16,6 \text{ \AA}$  des enantiomerenreinen Ligandenanteils des Komplexes (rot). Der Ligandenanteil zeigt wiederum einen kleineren hydrodynamischen Durchmesser als der dppp-Anteil des Komplexes mit  $19,0 \text{ \AA}$  ( $D = 4,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). Da es sich wahrscheinlich um gemittelte Signale verschiedener Spezies zwischen „freien“ Edukten und dem fertigen Aggregat handelt, kann nicht mit abschließender Sicherheit von einem 2:2-Aggregat ausgegangen werden, allerdings passen die erhaltenen Diffusionswerte eher zu einem kleineren als größeren 3:3-Aggregat. Um die Annahme zu bestätigen, wäre die Einkristallstrukturanalyse des entstandenen Komplexes sehr hilfreich.

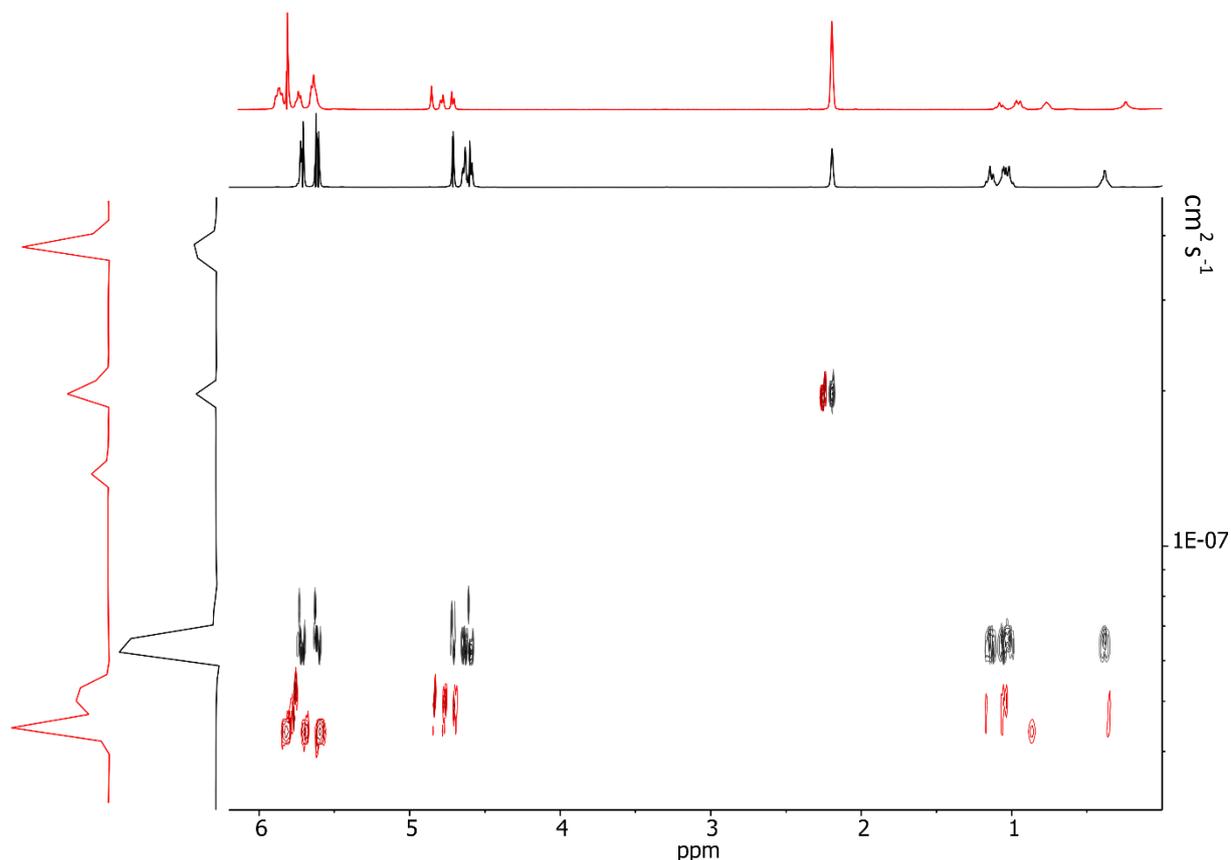


Abbildung 75: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $\text{d}_3$  von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**18**, Diffusionskoeffizient  $D = 7,02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 10,0 \text{ \AA}$  (schwarz) und der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**18** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient des Liganden-Anteils  $D = 5,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,6 \text{ \AA}$ , Diffusionskoeffizient des dppp-Anteils  $D = 4,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 19,0 \text{ \AA}$  (rot).

Trotz der ungeklärten Stöchiometrie des Komplexes mit dem enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**18** wurde das Aggregationsverhalten des racemischen Liganden (*rac*)-**18** anhand von NMR-Experimenten studiert, da auch in diesem Falle die Massenspektrometrie trotz der milden ESI-Bedingungen wegen der geringen Bindungsstärke zwischen Palladium und der Cyanfunktion keine verwertbaren Ergebnisse lieferte. Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Komplexes mit den enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**18** mit denen des racemischen Liganden (*rac*)-**18** in Abbildung 76 zeigt, dass diese nahezu identisch sind. Die kleineren Signale stammen aus dem nicht vollständig sauberen racemischen Liganden und sind mit „\*“ gekennzeichnet.

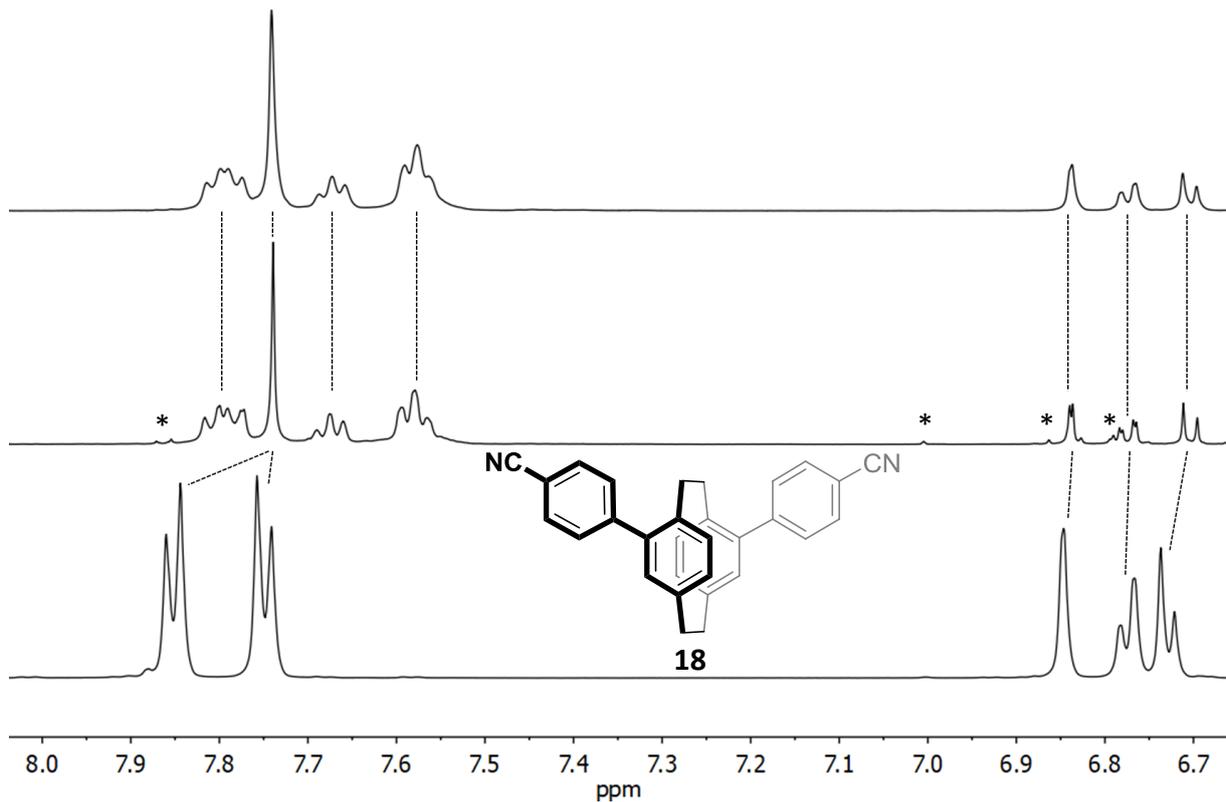


Abbildung 76: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**18** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von ( $rac$ )-**18** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**18**.

Die  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren des Komplexes mit dem racemischen Liganden **18** zeigten das gleiche Verhalten wie für den Einsatz des enantiomerenreinen Liganden. Ein Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des homochiralen Komplexes mit dem enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**18** und dem Komplex mit dem racemischen Liganden ( $rac$ )-**18** zeigt eine Verschiebung zueinander von 0,4 ppm (siehe Abbildung 77). Diese ist im Vergleich zu den bei anderen Liganden gezeigten Signalverschiebungen der homochiralen Aggregate deutlich stärker ausgeprägt (9-fache Differenz). Im Kontext mit dem Verhalten der anderen Cyanliganden könnte dies auf ein *social self-sorting* hinweisen. Eine abschließende Aussage bezüglich des Selbstsortierungsverhaltens kann jedoch nicht gemacht werden. Um ein *narcissistic self-sorting* vollends auszuschließen, wäre eine Einkristallstrukturanalyse nötig.

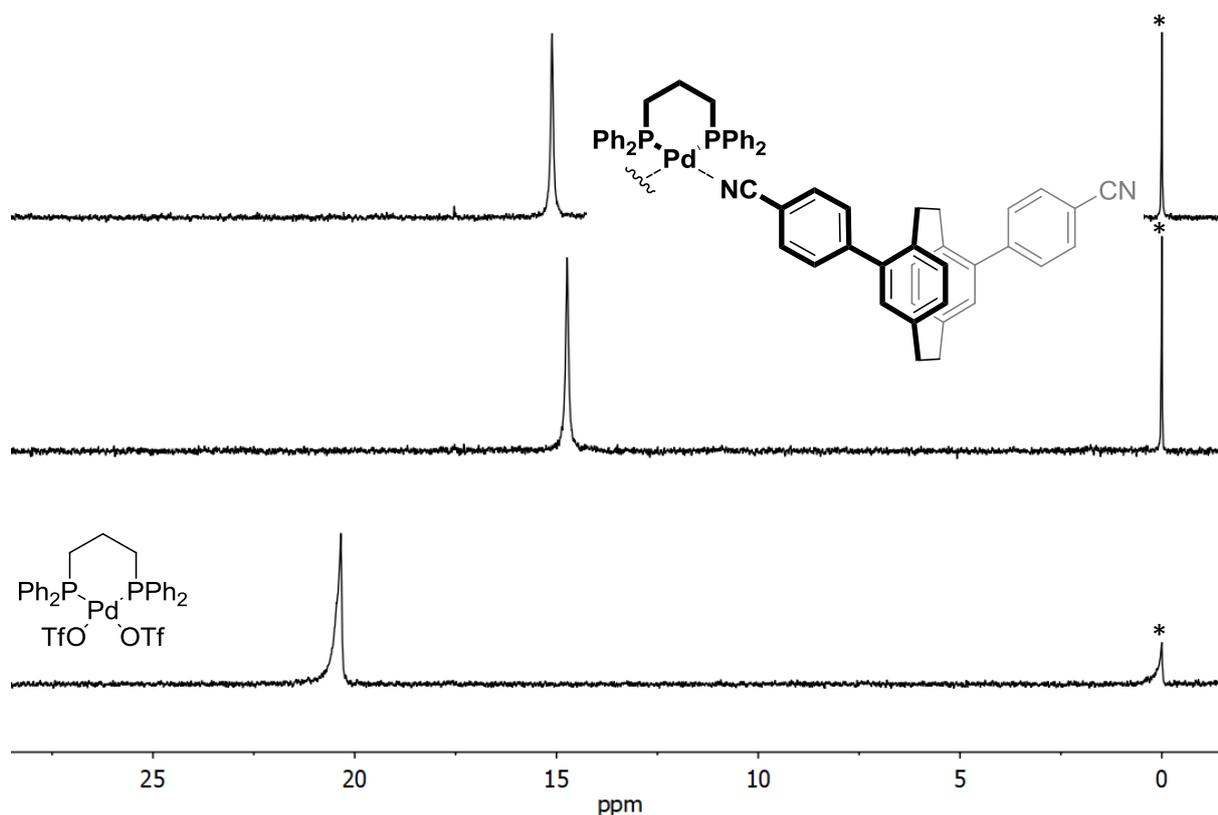


Abbildung 77:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 202 MHz in Nitromethan- $d_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet). Von oben nach unten: 1:1-Mischung des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**18** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung des racemischen Liganden ( $rac$ )-**18** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

### 3.3.6 *pseudo-meta* Liganden

In diesem Kapitel werden zwei Liganden und deren Komplexe vorgestellt, die sich nur in ihrem Metallbindungsmotiv zueinander unterscheiden. Beide besitzen im Vergleich zu Ligand **18** keinen Phenylabstandshalter und somit einen sehr geringen Abstand zum chiralen Rückgrat. Der Winkel von etwa  $120^\circ$  bleibt jedoch erhalten.

#### 3.3.6.1 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Ligand **20**

Auf der Suche nach einem fast geometrisch analogen Liganden wie **23** konnte in der Literatur der Ligand 4,14-Dicyan[2.2]paracyclophan ( $rac$ )-**20** gefunden werden.<sup>[205]</sup> Die beschriebene Ausbeute ausgehend von 4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan ( $rac$ )-**19** betrug nur 29%.<sup>[205]</sup> Die Syntheseroute wurde aus diesem Grund verändert. Da für *pseudo-meta* 4,15-Diod[2.2]paracyclophan ( $rac$ )-**17** eine gute Kreuzkupplungsaktivität nachgewiesen werden konnte,<sup>[63]</sup> wurde ausgehend von ( $rac$ )-**19** zunächst ( $rac$ )-**17** hergestellt und daraus wiederum durch *Negishi*-Kupplung der gewünschte Dicyan-Ligand ( $rac$ )-**20** (siehe Abbildung 78) synthetisiert. Die Synthese verläuft zwar über eine weitere Stufe dennoch konnte die Ausbeute ausgehend von ( $rac$ )-**19** auf 68 % angehoben werden.

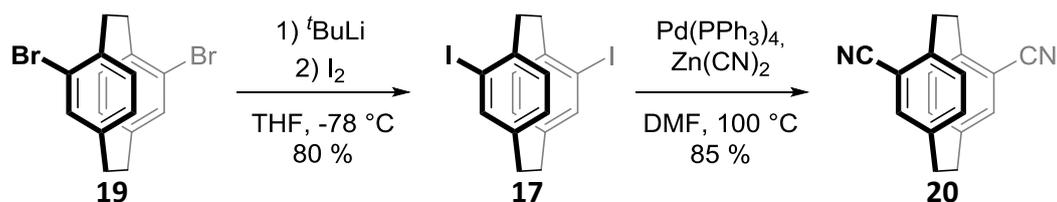


Abbildung 78: Neue Syntheseroute des literaturbekannten Liganden (*rac*)-**20**<sup>[205]</sup> aus dem literaturbekannten (*rac*)-**17**<sup>[19]</sup>.

Via analytischer und semipräparativer HPLC an der Polysaccharid-Phase *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB* wurde der erhaltene Ligand (*rac*)-**20** in seine Enantiomere getrennt (siehe Abbildung 79). Als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und 2-Propanol im Verhältnis 85/15 verwendet, wobei eine ausreichende Trennung mit einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,3$  und einer Auflösung von  $R_s = 2,3$  erreicht werden konnte. Eine semipräparative Trennung war so mit einer Beladung von 12 mg pro Trennlauf möglich.

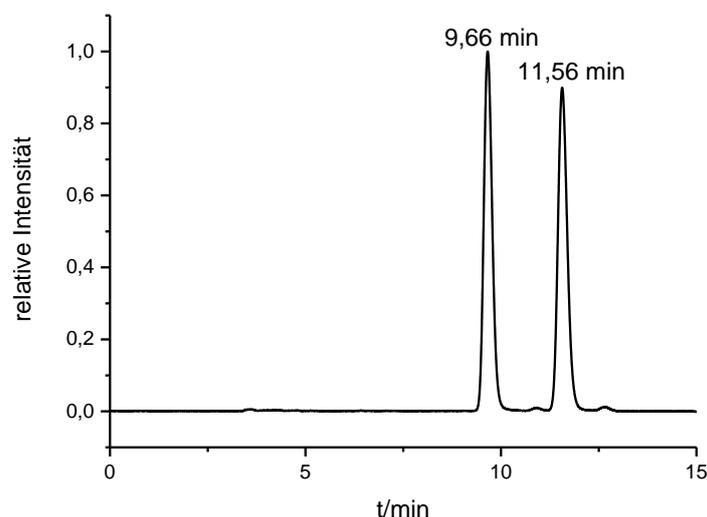


Abbildung 79: Chromatogramm der analytischen Trennung von (*rac*)-**20** an *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*; Eluent: *n*-Hexan/2-Propanol = 85/15; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 275$  nm.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte mittels Einkristallstrukturanalyse und ECD-Spektroskopie. Durch Verdampfen einer Lösung in Dichlormethan konnte ein Einkristall des Enantiomers mit längeren Retentionszeiten erhalten und vermessen werden (siehe Abbildung 80). Der Torsionswinkel zwischen den Bindungseinheiten und den Zentren der Phenylebenen des [2.2]Paracyclophans ergab 119,8°. Die Struktur zeigt, dass es sich bei E2 um die (+)-(*S<sub>p</sub>*)-Konfiguration handelt. Dies wird durch den Vergleich des experimentellen Spektrums des zuerst eluierten Enantiomers E1 und des mittels DFT berechneten ECD-Spektrums des (*R<sub>p</sub>*)-konfigurierten Liganden bestätigt (siehe Abbildung 80). Die Rechnungen wurden freundlicherweise von *F. Bohle* aus dem Arbeitskreis *Prof. S. Grimme* durchgeführt.

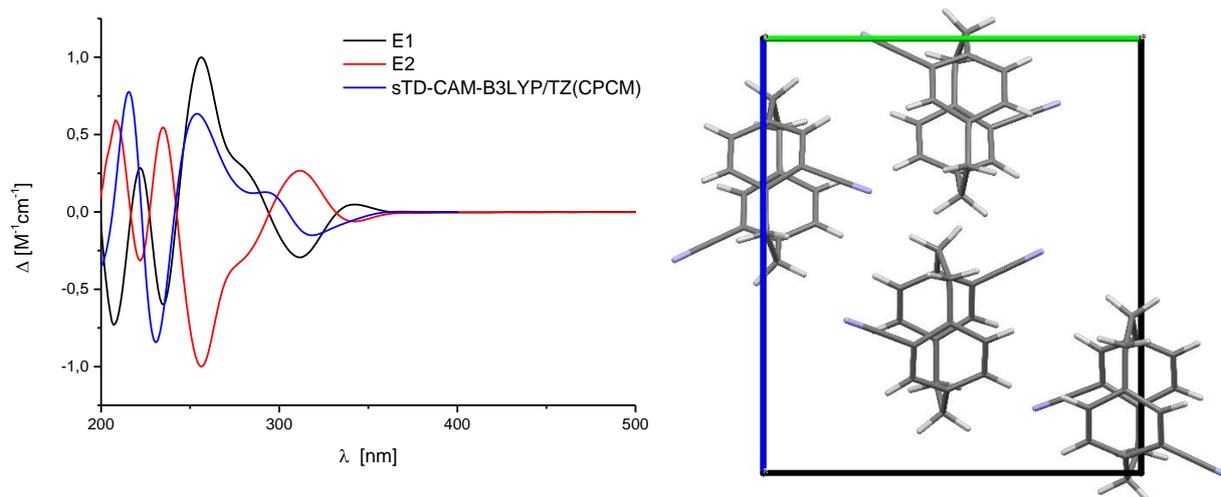


Abbildung 80: Links: Vergleich der normierten experimentellen ECD-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (-)-20-E1 (schwarz) und (+)-20-E2 (rot) mit dem mittels sTD-CAM-B3LYP/TZ(CPCM) berechneten ECD-Spektrum der ( $R_p$ )-Konfiguration. Rechts: Kristallstruktur von (+)-( $S_p$ )-20-E2 mit Blick entlang der  $a$ -Achse. Raumgruppe:  $P2_12_12_1$ . Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff.

### 3.3.6.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand 20 und $[Pd(dppp)](OTf)_2$

Ligand **20** wurde mit dem Palladiumsalz  $[Pd(dppp)](OTf)_2$  in einer 1:1-Stöchiometrie in Nitromethan vermischt. Da aus Ligand **18** mit großer Wahrscheinlichkeit 2:2-Aggregate entstanden waren, war es zunächst von großem Interesse zu überprüfen, ob sich für Ligand **20** auch 2:2- oder doch 3:3-Aggregate bilden (Berechnung der Strukturen siehe Abbildung 81).

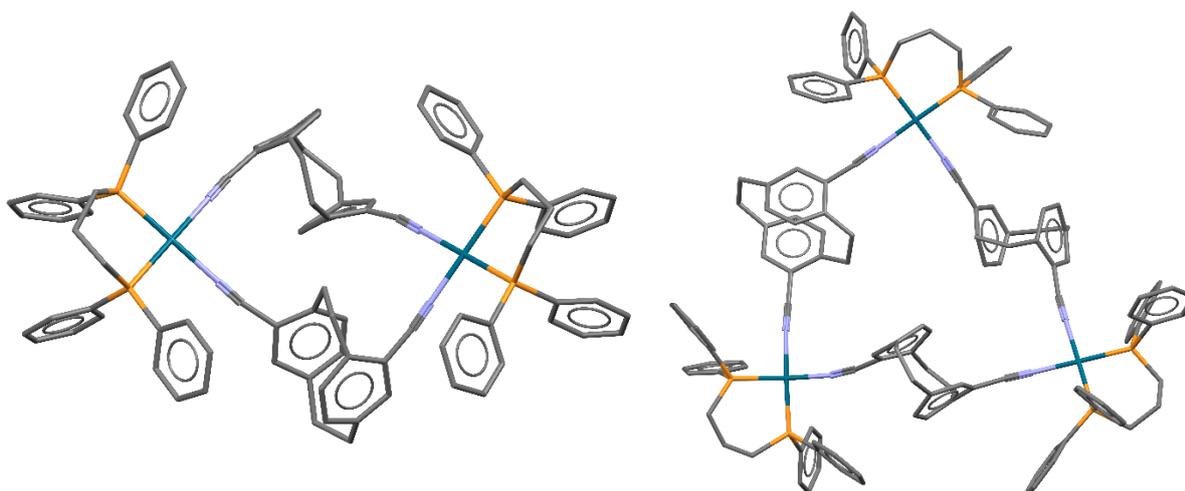


Abbildung 81: PM3-minimierte Strukturen der möglichen Komplexe des Liganden ( $S_p$ )-20. Links: 2:2-Aggregat  $[Pd_2(dppp)_2\{(R_p)\text{-}20\}_2]$ . Rechts: 3:3-Aggregat  $[Pd_3(dppp)_3\{(S_p)\text{-}20\}_3]$ . Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

Auch in diesem Fall konnten aufgrund der schwachen Palladium-Bindung zur Cyangruppe keine aussagekräftigen massenspektrometrischen Daten erhalten werden. Die  $^1H$ -NMR-Spektren zeigten eine deutliche Hochfeldverschiebung aller

[2.2]Paracyclophansignale und eine Tieffeldverschiebung aller dppp-Signale, weshalb es sich um eine definierte Spezies und eine vollständige Komplexierung handelt. Die  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren zeigen ebenfalls eine  $^1\text{H}$ -Signal-Verschiebung und eine leicht aufgespaltene Signalspur, die darauf schließen lässt, dass es sich wahrscheinlich erneut um das supramolekulare Austauschphänomen handelt (siehe Abbildung 82). Die Aufspaltung ist jedoch so gering, dass nur ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden konnte. Der hydrodynamische Durchmesser von 16,0 Å ist deutlich größer als der der einzelnen Edukte und deutet durch Vergleich mit der berechneten Struktur (2:2-Aggregat: 17,5, 12,9 und 7,6 Å; 3:3-Aggregat: 21,0 und 9,9 Å) auf ein 2:2-Aggregat hin. Der racemische Ligand (*rac*)-**20** zeigt nahezu das gleiche Verhalten in  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Experimenten, allerdings ist eine deutlichere Aufspaltung der Signalspur beim homochiralen Komplex zu erkennen. Generell sind somit die Komplexe von Ligand **20** offensichtlich deutlich stabiler als die von Ligand **16**.

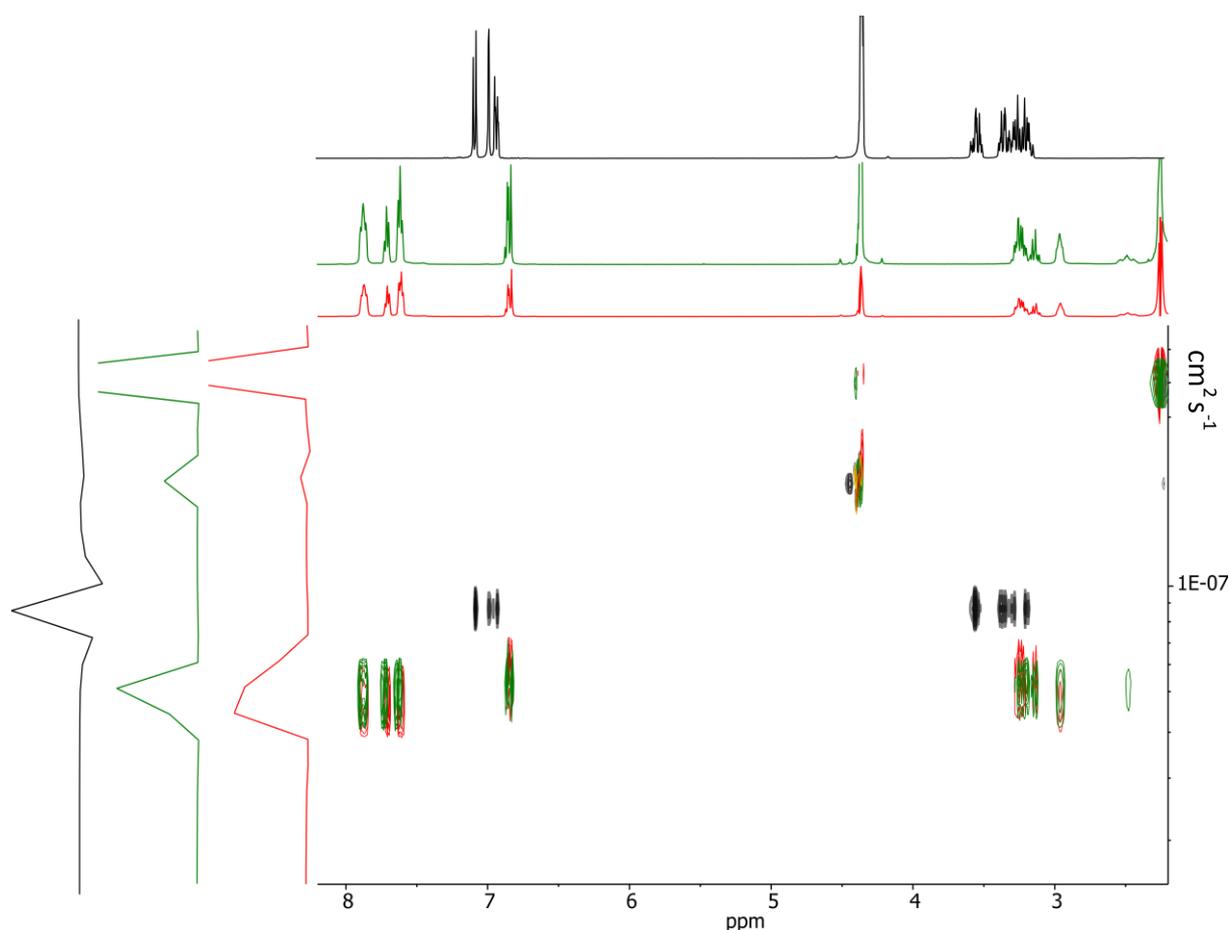


Abbildung 82: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $\text{d}_3$  von der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 5,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,0 \text{ Å}$  (rot), der 1:1-Mischung von Ligand (*rac*)-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 5,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,3 \text{ Å}$  (grün) und des Liganden (*rac*)-**20**, Diffusionskoeffizient  $D = 1,19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 5,9 \text{ Å}$  (schwarz).

Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexlösungen aus dem enantiomerenreinen und racemischen Liganden **20** ist in Abbildung 83 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied der Verschiebungen der Protonensignale der beiden Komplexlösungen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass der racemische Ligand (*rac*)-**20** im Sinne eines *social self-sorting* aggregiert. Dies passt zu dem sichtbaren feinen Unterschied der DOSY-Signalspur in den überlagerten  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Komplexlösungen mit dem enantiomerenreinen und racemischen Liganden. Die etwas stärkere Aufspaltung des Komplexes mit dem enantiomerenreinen Liganden passt zu einer geringeren Stabilität des homochiralen Komplexes, weshalb sich dieser wahrscheinlich beim Einsatz des racemischen Liganden nicht bildet.

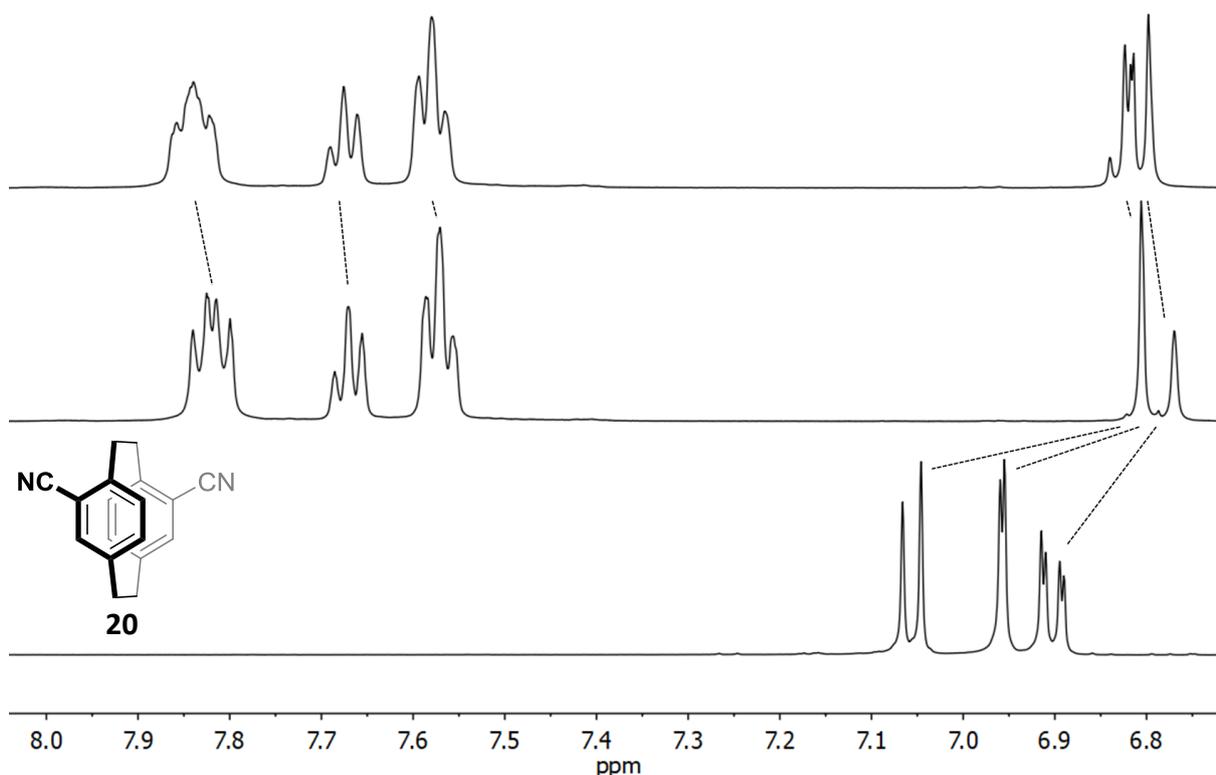


Abbildung 83: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von (*rac*)-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**20**.

Einen weiteren Beweis der Aggregation und des chiralen Selbstsortierungsverhaltens liefern  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Der Spektren-Vergleich der Komplexe mit dem enantiomerenreinen und dem racemischen Liganden gaben Aufschluss über das chirale Selbstsortierungsverhalten: die Signale sind mit 0,6 ppm weit genug voneinander entfernt, dass von zwei unterschiedlichen Aggregaten gesprochen werden konnte. Demnach handelt es sich hier um

ein *social self-sorting*. Die analogen Resultate können auch in Dichlormethan produziert werden.

Durch langsame Diffusion von Cyclohexan in die Komplexlösung des homochiralen Komplexes in Dichlormethan kristallisierte nicht das erwartete diskrete 2:2-Aggregat, sondern ein homochirales Koordinationspolymer  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(\text{S}_p)\text{-20}\}_n](\text{OTf})_{2n}\}$  in der orthorhombischen Sohncke Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (siehe Abbildung 84). Die Bildung von Koordinationspolymeren während der Kristallisation ist nicht verwunderlich, da der Konzentrationsbereich bei Selbstorganisationsprozessen eine große Rolle spielt. Es gibt gewisse Konzentrationsfenster, in denen nur Monomere, diskrete Aggregate oder eben Oligomere/Polymere vorliegen. Das Konzentrationsfenster der diskreten Aggregate befindet sich zwischen der kritischen Selbstorganisationskonzentration ( $C_{\text{KAS}}$ ) und der maximalen effektiven Molarität ( $EM_{\text{MAX}}$ ). Unterhalb von  $C_{\text{KAS}}$  ist die Konzentration zu niedrig, als die eingesetzten Komponenten miteinander in Wechselwirkung treten; es liegen freie Komponenten vor. Oberhalb der  $EM_{\text{MAX}}$  ist die Konzentration zu hoch und die Ausbildung von offenkettigen Oligomeren ist begünstigt. Diese Größen sind aggregatspezifisch und geben die Grenzen der Konzentration für einen möglichen Selbstorganisationsprozess an. Die Konzentrationsänderung<sup>[206-207]</sup> und Polaritätsänderung des Lösungsmittels während der Kristallisation führte zu einer Polymerisation. Koordinationspolymere bestehend aus Cyanliganden sind in der Literatur bereits bekannt, jedoch meistens mit Silber(I) als verknüpfendes Metall.<sup>[208,159,209,135,210-214]</sup> Die asymmetrische Einheit beinhaltet einen Liganden ( $\text{S}_p$ )-**20**, eine dppp-Einheit mit einem Palladiumion, zwei Triflatanionen und ein ungeordnetes Dichlormethanmolekül. Jedes Metallzentrum ist von einem dppp-Liganden und zwei Liganden zu einem homochiralen Koordinationspolymer verbunden. Hierbei befinden sich die Palladium(dppp)-Einheiten im Äußeren und die Liganden im Inneren der Helix. Die Polymerstränge liegen parallel zu der kristallographischen  $a$ -Achse mit einer zweifachen Drehachse durch das Zentrum der Polymerstränge. Die Triflatanionen koordinieren das Palladium(II) apikal und befinden sich in durch den Liganden aufgespannten Taschen. Die Helices sind in einer leicht gekippten parallelen ziegelähnlichen Anordnung entlang der  $a$ -Achse strukturiert.

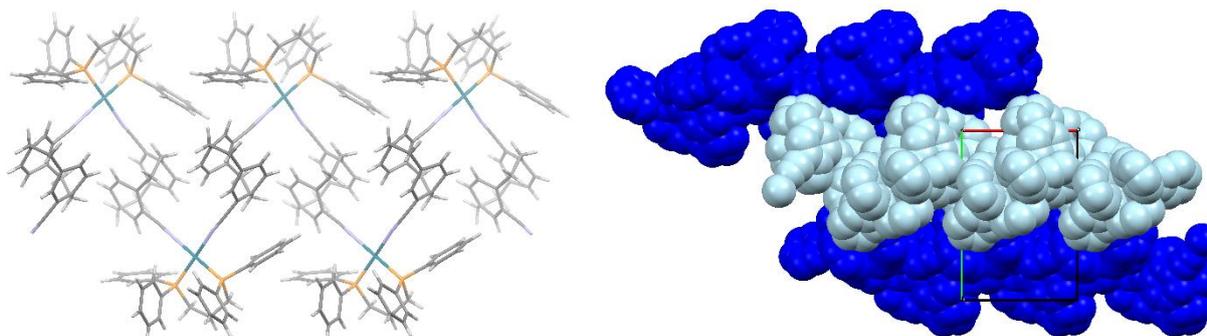


Abbildung 84: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von  $\{[Pd_n(dppp)_n((S_p)-20)](OTf)_n\}$ . Links: Blick auf einen Polymerstrang ohne Anionen und Lösungsmittelmoleküle. Rechts: Blick entlang der  $c$ -Achse mit zwei verschieden eingefärbten Polymersträngen. Die Wasserstoffatome wurden rechts zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

Aus der Komplexlösung des racemischen Liganden konnten durch langsame Diffusion von Cyclopentan in die Dichlormethanolösung ebenfalls Kristalle erhalten, die erneut ein Koordinationspolymer beinhalten, das jedoch eine andere Zusammensetzung ( $\{[Pd_n(dppp)_n((S_p)-20)\{(R_p)-20\}]_n(OTf)_{4n}\}$ ) aufweist. Der Kristall besitzt die orthorhombische Raumgruppe  $Fdd2$ ; die asymmetrische Einheit besteht aus einem Liganden, einer dppp-Einheit mit dem Palladium(II)ion, sowie zwei ungeordneten Dichlormethanolmoleküle. Jedes Palladium(II)ion ist mit je einem Enantiomer des Liganden verknüpft und spannt so eine wannenförmige Struktur auf. Die Triflatanionen befinden sich zwischen zwei dppp-Liganden und koordinieren das Palladiumzentrum in der apikalen Position. Die einzelnen Polymerstränge bilden ein gestapeltes Gitter (siehe Abbildung 85).

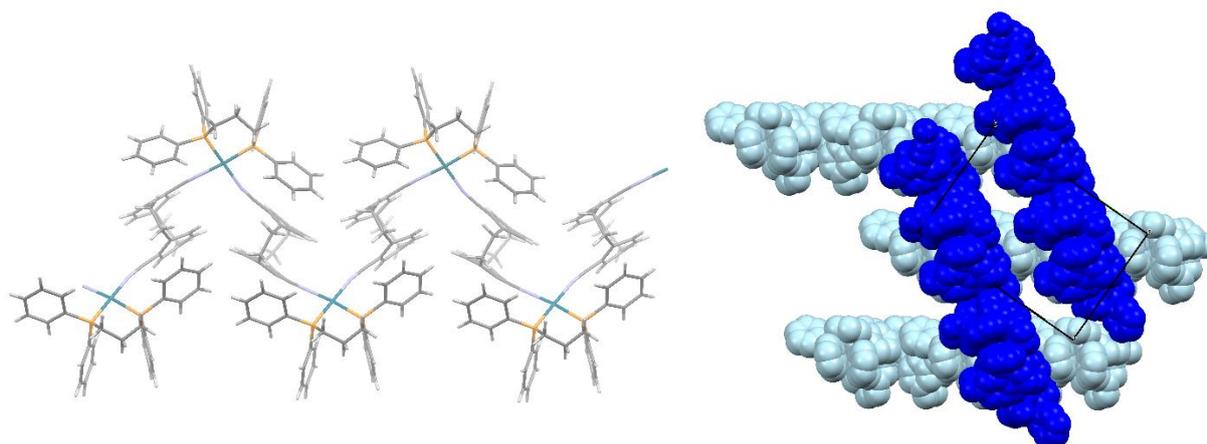


Abbildung 85: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von  $\{[Pd_n(dppp)_n((S_p)-20)\{(R_p)-20\}]_n(OTf)_{4n}\}$ . Links: Blick auf einen Polymerstrang ohne Anionen und Lösungsmittelmoleküle. Rechts: Blick entlang der  $a$ -Achse mit zwei verschieden eingefärbten Polymersträngen. Die Wasserstoffatome wurden rechts zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

### 3.3.6.3 Synthese und Charakterisierung von Diisocyan-Ligand **23**

Die Synthese von 4,15-Diisocyan[2.2]paracyclophan (*rac*)-**23** ist der von Ligand (*rac*)-**15** sehr ähnlich und wurde schon in vorangegangenen Arbeiten beschrieben.<sup>[195]</sup> Die Synthese geht von dem literaturbekannten<sup>[19]</sup> via chiraler HPLC in seine Enantiomere trennbaren<sup>[195]</sup> *pseudo-meta* 4,15-Diamin[2.2]paracyclophan (*rac*)-**21** aus und verläuft in einer zweistufigen Reaktion über eine Formamid-Zwischenstufe in sehr guten Ausbeuten (siehe Abbildung 86). Durch die gehinderte Rotationsfreiheit treten auch bei 4,15-*N*-Diformamid[2.2]paracyclophan (*rac*)-**22** wieder die rotameren *cis/trans*-Isomere auf. Auch hier konnte durch Hochtemperaturmessungen die Koaleszenztemperatur bestimmt werden. Diese liegt zwischen 353 K und 363 K in Dimethylsulfoxid. Ligand (*rac*)-**23** ließ sich nicht via chiraler HPLC in seine Enantiomere trennen. Aus diesem Grund erfolgte die chirale Trennung bei dem eingesetzten Amin (*rac*)-**21**. Die absolute Konfiguration von **21** wurde bereits aufgeklärt.<sup>[19]</sup> Durch den Einsatz des enantiomerenreinen (*S<sub>p</sub>*)-**21** wurde der Ligand **23** enantiomerenrein dargestellt. Von diesem gelang es Einkristalle des Liganden durch Verdampfen einer Lösung mit Dichlormethan zu erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte nochmals die schon vermutete absolute Konfiguration des eingesetztenamins (+)-(*S<sub>p</sub>*)-**21** (siehe Abbildung 87). Anhand der Kristallstruktur ist auch noch einmal der Bindungswinkel von circa 120° zu sehen. Der Diederwinkel zwischen den Bindungseinheiten und den Zentren der Phenylebenen des [2.2]Paracyclophans beträgt 117,9°.

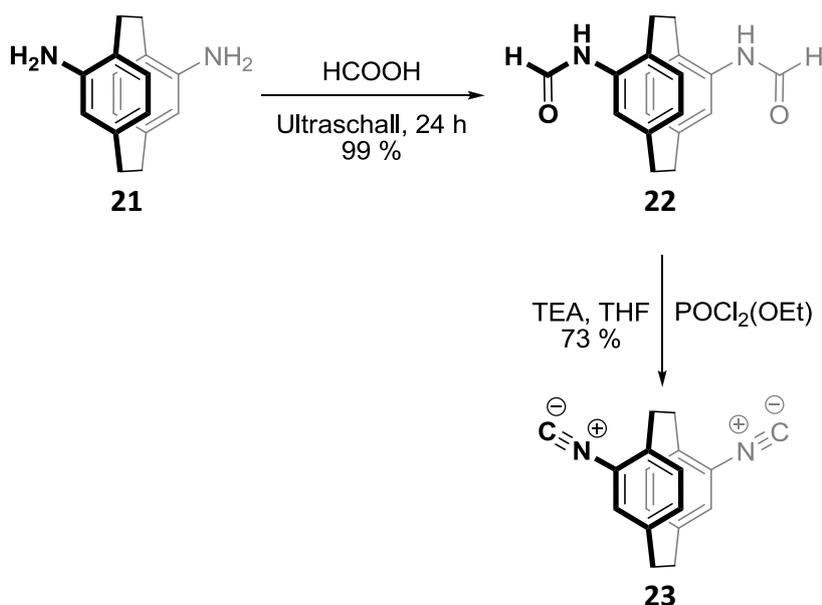


Abbildung 86: Bildung des Formamids (*rac*)-**22** aus (*rac*)-**21** und anschließende Dehydratisierung zum Liganden (*rac*)-**23**.<sup>[195]</sup>

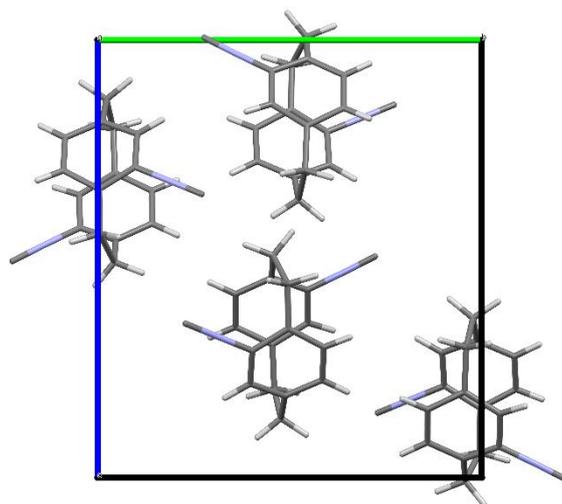


Abbildung 87: Kristallstruktur des Liganden (+)-(S<sub>p</sub>)-23, synthetisiert aus (+)-(S<sub>p</sub>)-21, mit Blick entlang der  $\alpha$ -Achse. Raumgruppe: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff.

### 3.3.6.4 Komplexierungsexperimente mit Ligand 23 und [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub>

Der enantiomerenreine und der racemische Ligand **23** wurde nun mit dem Palladiumsalz [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> umgesetzt. Unter der Annahme, dass die *Maximal-Site-Occupancy* Regel erfüllt wird und die eingesetzten Komponenten in einem Verhältnis 1:1 von Ligand zu Palladiumeinheit eingesetzt werden, sind zyklische Aggregate der Zusammensetzung 2:2 oder 3:3 denkbar (theoretische Berechnungen siehe Abbildung 88). Entropisch bedingt sollten die kleinsten Aggregate ausgebildet werden. Um auch diesen Liganden mit den vorherigen vergleichen zu können, folgte nun die Diskussion der Experimente in Nitromethan.

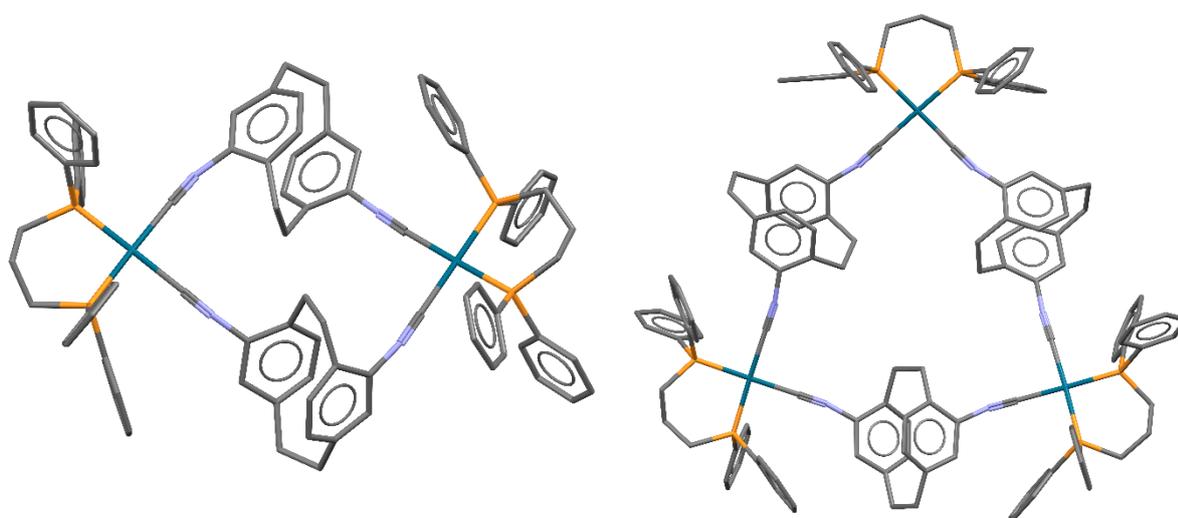
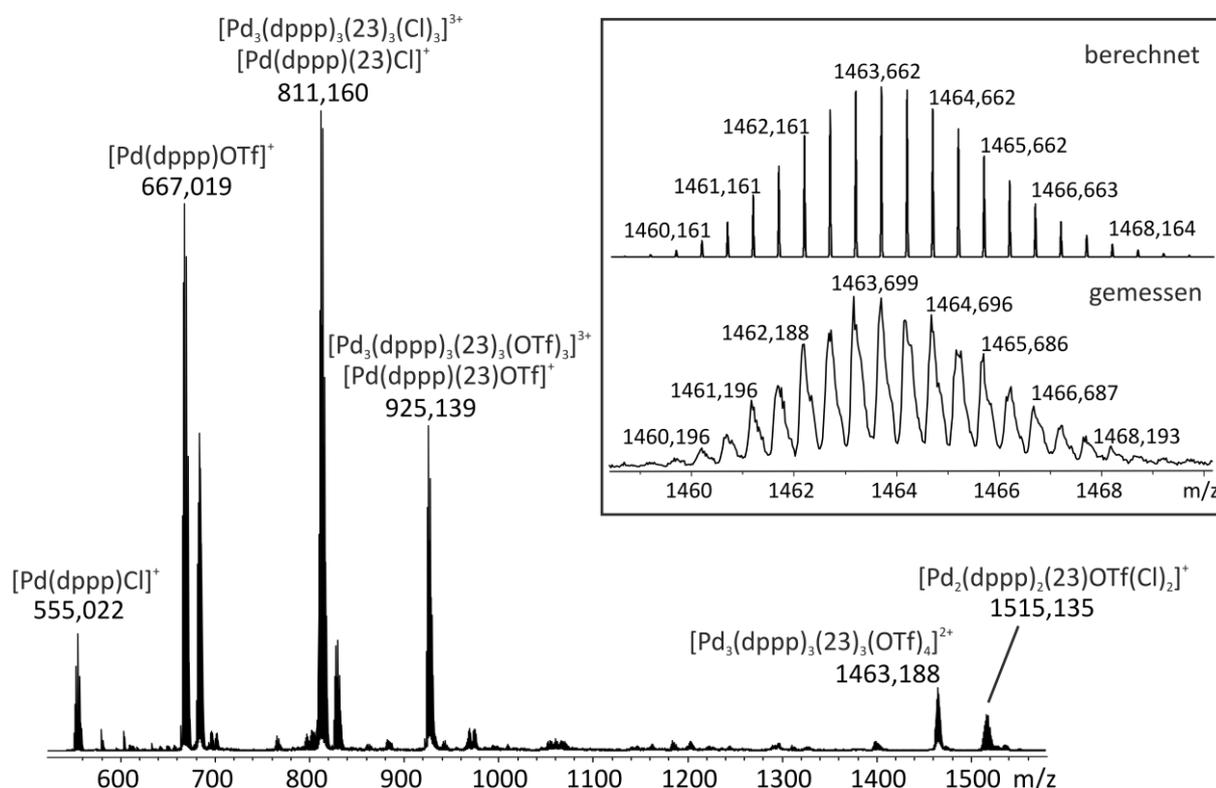


Abbildung 88: PM3-minimierte Strukturen der möglichen Komplexe des Liganden 23. Links: 2:2-Aggregat [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-23}<sub>2</sub>]. Rechts: 3:3-Aggregat [Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>{(R<sub>p</sub>)-23}<sub>3</sub>]. Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium.

Massenspektrometrische ESI-Untersuchungen der Komplexlösung zeigen die Bildung eines 3:3-Aggregates mit verschiedener Anzahl an Triflat- und Chloridanionen (siehe Abbildung 89). Neben dem Signal des intakten 3:3-Aggregates ohne Überlagerung bei  $\{[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}\}_3](\text{OTf})_4\}^{2+}$ , dessen Isotopenmuster sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt, zeigen sich auch solche, die eine Überlagerung des 1:1-Aggregates bei  $m/z = 811,2$   $\{[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}\}_3](\text{Cl})_3\}^{3+}$  und  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}\}(\text{Cl})\}^+$ , sowie  $m/z = 925,1$   $\{[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}\}_3](\text{OTf})_3\}^{3+}$  und  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}\}(\text{OTf})\}^+$  aufweisen, wobei das Chlorid wahrscheinlich aus Verunreinigungen der ESI-Quelle von vorherigen Messungen anderer Proben stammt. Die 1:1-Signale stammen wahrscheinlich durch den ESI-Prozess selbst und sind als Zerfallsprodukte unter den ESI-Bedingungen bekannt. Zusätzlich ist ein kleines Signal bei  $m/z = 1515,1$   $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}\}_2](\text{OTf})(\text{Cl})\}^+$  zu sehen, das einem 2:2-Aggregat zuzuordnen ist. Da es das einzige Signal dieser Zusammensetzung und sehr klein ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier ebenfalls um ein Zerfallsprodukt handelt.



**Abbildung 89:** ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus  $(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-23}$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  in Nitromethan/Acetonitril.

Nach der massenspektrometrischen Bestätigung der Stöchiometrie des entstandenen Komplexes, wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen, die eine vollständige Aggregation

erkennen lassen. Um nun auch das in den massenspektrometrischen Untersuchungen gefundene 3:3-Aggregat in Lösung nachzuweisen, wurden  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 91). Diese zeigen eine zusammenhängende Spur, die zu einem Aggregat mit dem hydrodynamischen Durchmesser von 22,6 Å (Diffusionskoeffizienten  $D = 3,12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) gehört. Dieser ist deutlich größer als der der einzelnen Edukte (Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**23**: Diffusionskoeffizienten  $D = 1,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , 5,8 Å) und vor allem deutlich größer als das Aggregat des Liganden **20** und passt relativ gut zu den Durchmessern des berechneten 3:3-Aggregates (21,0 und 9,9 Å). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den massenspektrometrischen Untersuchungen und bestätigt die Annahme, dass es sich bei dem Signal  $m/z = 1515,1$   $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{R}_p)\text{- oder } (\text{S}_p)\text{-23}\}_2](\text{OTf})(\text{Cl})\}^+$  nicht um ein zuvor gebildetes 2:2-Aggregat, sondern um ein Zerfallsprodukt handeln muss.

Um nun das chirale Selbstsortierungsverhalten des Liganden **23** zu untersuchen, wurde (*rac*)-**23** unter gleichen Bedingungen wie die enantiomerenreinen Liganden mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  komplexiert. Auch hier ergaben die massenspektrometrischen Untersuchungen die Bildung eines 3:3-Aggregates. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe aus dem racemischen Liganden zeigen jedoch mehrere Signalsätze mit teilweise komplexeren Signalmustern (siehe Abbildung 90). Anhand von 2D-COSY-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich um zwei verschiedene Spezies handelt: eine, die die gleichen Signale und Verschiebungen aufweist wie der Komplex aus dem enantiomerenreinen Liganden und eine weitere, mit deutlich mehr Signalgruppen.

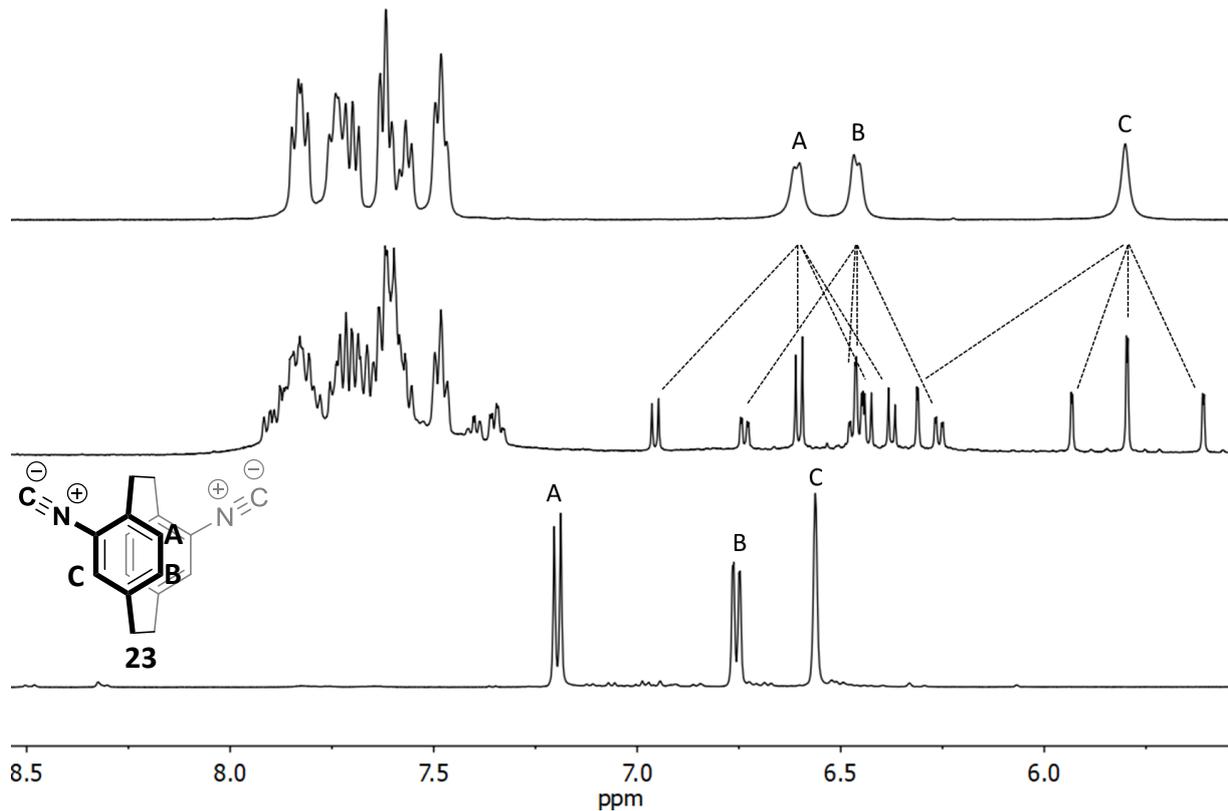


Abbildung 90: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von (*rac*)-23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Ligand ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-23.

Es stellt sich nun die Frage, ob diese zwei Spezies verschieden großen Aggregaten zugeordnet werden können oder dieselbe Größe aufweisen. Eine Überlagerung der  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektren der Komplexe mit dem enantiomerenreinen und dem racemischen Liganden zeigt, dass diese sehr gut übereinstimmen (siehe Abbildung 91). Bei allen Spezies handelt es sich somit um 3:3-Aggregate. Somit liegt eine Mischung aus homochiralen und heterochiralen Komplexen vor. Um dies weiter zu belegen, wurden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren vermessen (siehe Abbildung 92). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen mehrere Signale, die im Vergleich zu  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  sämtlich im Hochfeld liegen. Bei einer Spezies der Aggregate aus dem racemischen Liganden handelt es sich, wie ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigt, um den homochiralen Komplex. Demnach liegen homochirale und heterochirale Komplexe nebeneinander in Lösung vor. Demnach kann gesagt werden, dass es sich im racemischen Fall um eine Mischung aus zueinander enantiomorphen homochiralen Aggregaten und einem heterochiralen Aggregaten handelt.

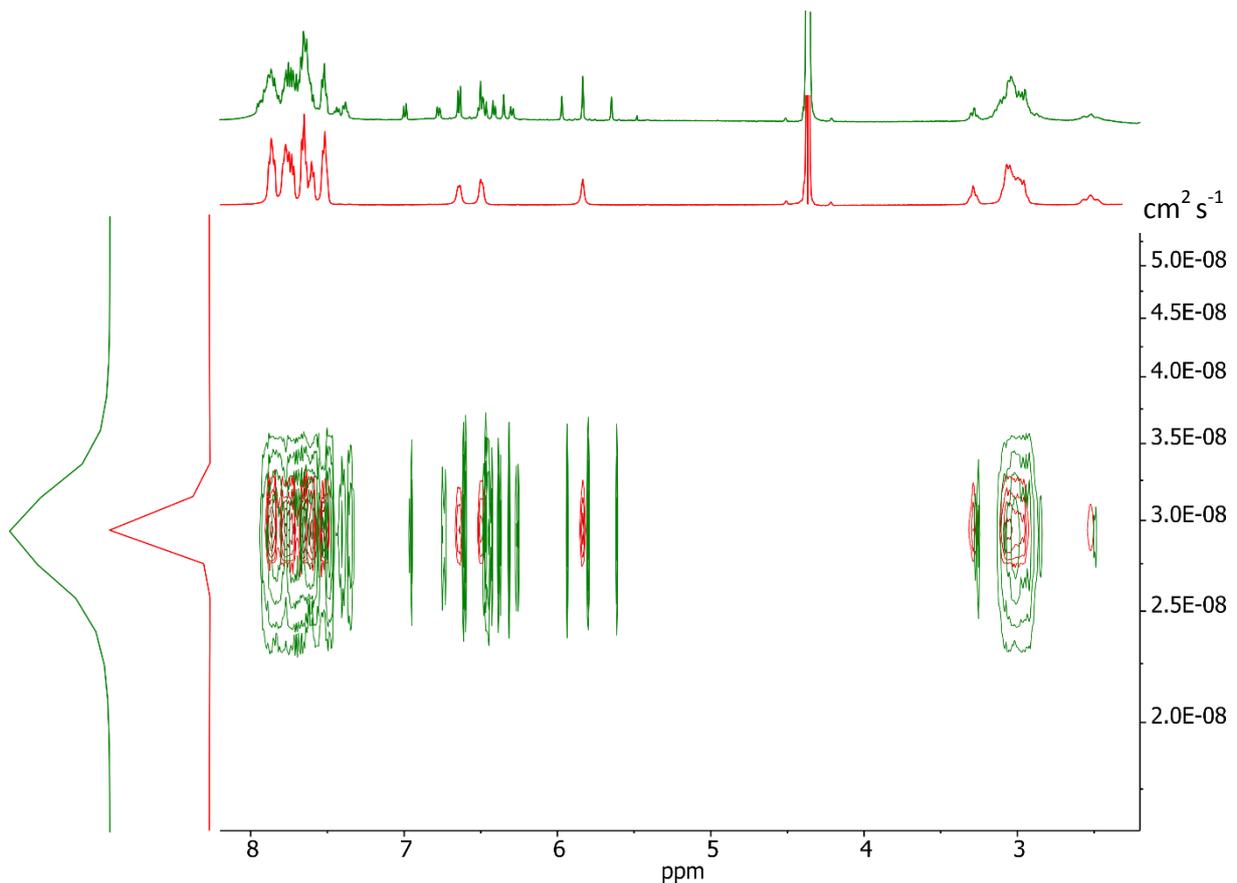


Abbildung 91: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $d_3$  von der 1:1-Mischung des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein-Gleichung*  $d = 22,6 \text{ \AA}$  (rot) und der 1:1-Mischung des racemischen Liganden (*rac*)-23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein-Gleichung*  $d = 22,0 \text{ \AA}$  (grün).

Durch Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte ein Verhältnis von 1,6:1 (homochiral zu heterochiral) bestimmt werden. Auf Grund der Überlagerung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte hier keine Integration der Signale erfolgen. Bei einer statistisch ablaufenden Selbstsortierung wäre bei einem 3:3-Komplex ein Verhältnis von 1:3 (homochiral zu heterochiral) zu erwarten. Da hier jedoch ein anderes Verhältnis zu erkennen ist, ist die Bildung des homochiralen Aggregates im Vergleich zu dem heterochiralen Aggregat fünffach favorisiert.

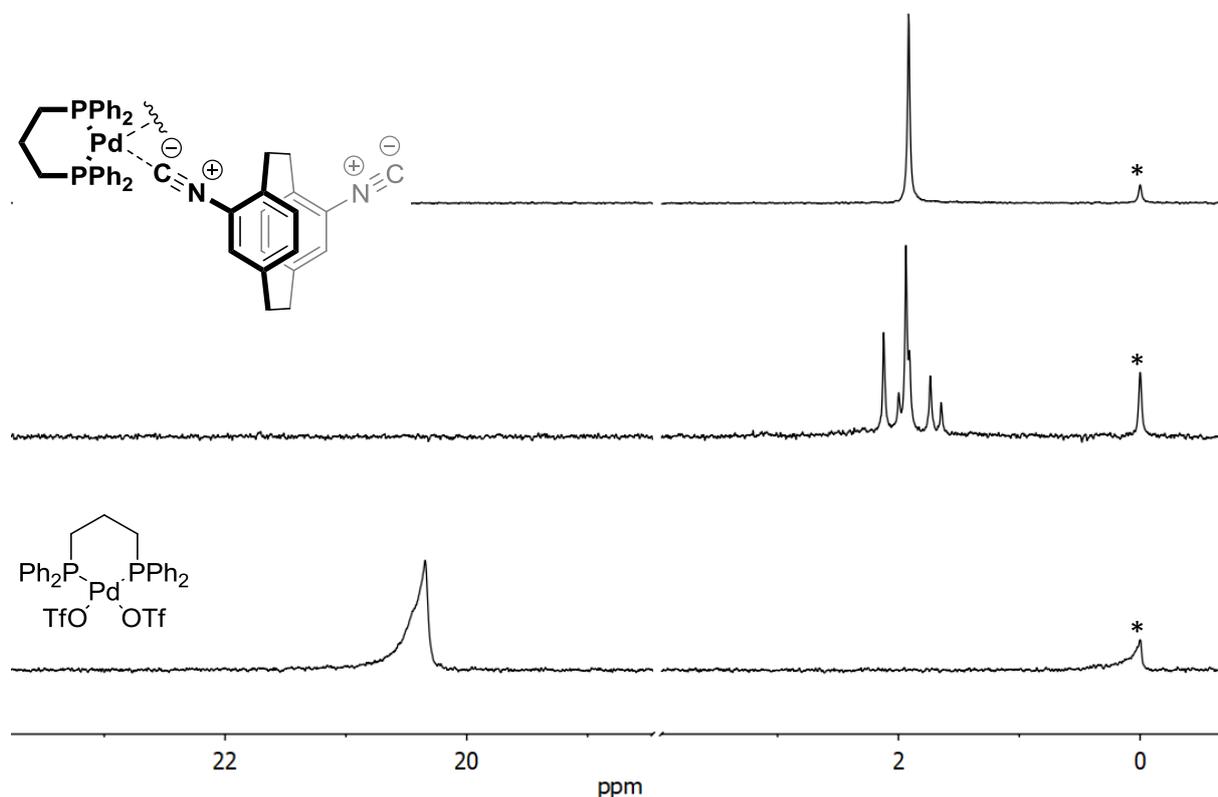


Abbildung 92:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 202 MHz in Nitromethan- $d_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet). Von oben nach unten: 1:1-Mischung des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**23** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung des racemischen Liganden (*rac*)-**23** mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

Aus der Lösung der enantiomerenreinen Komplexe konnten durch langsame Diffusion von Benzol in die Acetonitril-Komplexlösung Einkristalle gezüchtet werden, deren Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse ausreichten. Es handelte sich jedoch nicht um die Kristalle des diskreten 3:3-Aggregates sondern eines homochirales Koordinationspolymer  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{23}\}_n](\text{OTf})_{2n}\}$ , welches in der orthorhombischen Sohncke Raumgruppe  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  kristallisierte und isostrukturell zu dem Koordinationspolymer von Ligand **20** ist (siehe Abbildung 93 und Abbildung 94). Durch die mit der Diffusion einhergehende Konzentrationsänderung<sup>[206-207]</sup> und Polaritätsänderung des Lösungsmittels wurde auch hier die  $\text{EM}_{\text{MAX}}$ -Grenze überschritten und ein Koordinationspolymer anstelle eines diskreten Aggregates erhalten. Die asymmetrische Einheit beinhaltet einen Liganden ( $R_p$ )-**23**, eine dppp-Einheit mit einem Palladium(II)ion, zwei Triflatanionen und ein Acetonitrilmolekül. Jedes Metallzentrum ist von einem dppp-Liganden und zwei Liganden zu einem homochiralen Koordinationspolymer verbunden. Hierbei befinden sich die Palladium(dppp)-Einheiten im Äußeren und die Liganden im Inneren der Helix. Die Polymerstränge liegen parallel zu der kristallographischen  $a$ -Achse mit einer zweifachen Drehachse durch das Zentrum der Polymerstränge. Die Triflatanionen koordinieren das Palladium apikal und

befinden sich in durch den Liganden aufgespannten Taschen. Die Acetonitrilmoleküle befinden sich aufgereiht auf der anderen Seite des [2.2]Paracyclophanliganden, ebenfalls zwischen diesem und den dppp-Liganden (siehe Abbildung 94). Die Helices sind in einer leicht gekippten parallelen ziegelähnlichen Anordnung entlang der  $a$ -Achse strukturiert (siehe Abbildung 93).

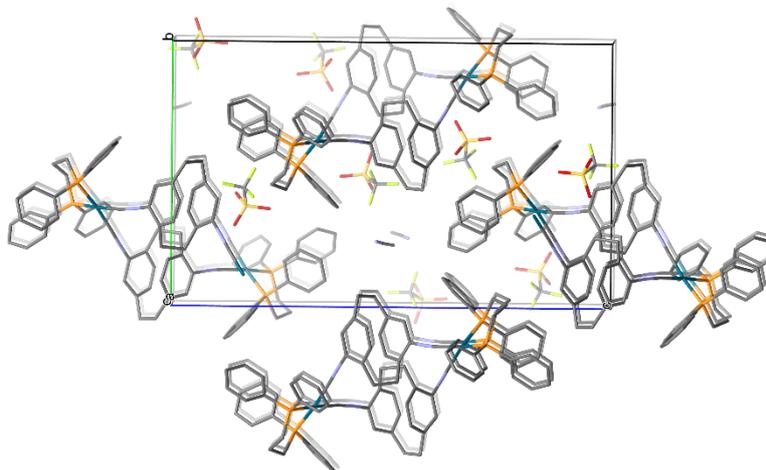


Abbildung 93: Blick entlang der  $a$ -Achse der Kristallstruktur von  $\{[Pd_n(dppp)_n\{(R_p)-23\}_n](OTf)_n\}$  zeigt die ziegelförmige Anordnung der Polymerstränge. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau - Kohlenstoff, violett - Stickstoff, orange - Phosphor, petrol - Palladium, rot - Sauerstoff, grün - Fluor.

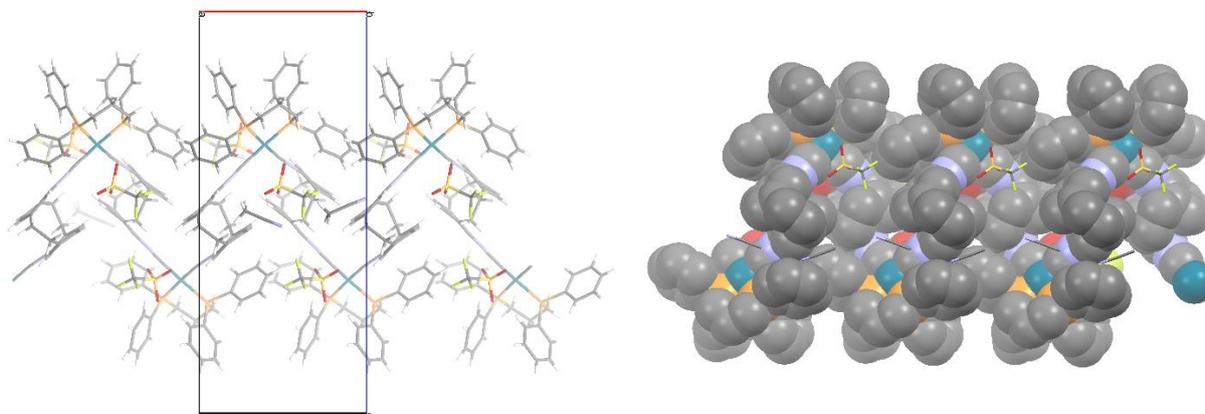


Abbildung 94: Verschiedene Ansichten der Kristallstruktur von  $\{[Pd_n(dppp)_n\{(R_p)-23\}_n](OTf)_n\}$ . Blick entlang der  $b$ -Achse zeigt den Polymerstrang mit den Anionen und Acetonitrilmolekülen. Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau - Kohlenstoff, violett - Stickstoff, orange - Phosphor, petrol - Palladium, rot - Sauerstoff, grün - Fluor.

### 3.3.7 Vergleich der Resultate der *pseudo-meta* Liganden

Für den *pseudo-meta* Dicyan-Ligand **18** mit Phenylabstandshalter konnte keine abschließende Bewertung des Aggregations- und chiralen Selbstsortierungsverhalten getroffen werden. Die Ergebnisse lassen sich zwar als Bildung eines 2:2-Aggregates im Sinne eines *social self-sortings* interpretieren, allerdings konnte dies jedoch nicht durch zwei unabhängige Methoden zweifelsfrei belegt werden.

Der Vergleich der Ergebnisse der Liganden **23** und **20** spiegeln deutliche Unterschiede im Aggregations- und chiralen Selbstsortierungsverhalten wider. Wo der Ligand **20** ein 2:2-Aggregat und damit kleineres Aggregat bildet, ergibt die Komplexbildung des Liganden **23** ein größeres 3:3-Aggregat und somit eine andere Zusammensetzung. Dies verdeutlichen die in Abbildung 95 dargestellten Überlagerungen der <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektren beider Aggregate.

Zusätzlich zeigen die Liganden ein unterschiedliches chirales Selbstsortierungsverhalten. Ligand (*rac*)-**23** bildet eine Mischung aus homomeren und heteromeren Aggregaten, wobei ersteres mit einem Verhältnis von 1,6:1 bevorzugt entsteht. Dies stellt eine Abweichung des statistisch erwarteten Verhältnisses von 1:3 (homochiral:heterochiral) dar und zeigt somit eine fünffache Präferenz zur Bildung homochiraler Komplexe. Ligand (*rac*)-**20** hingegen komplexiert ausnahmslos im Sinne eines *social self-sortings*. Die Stabilität des heterochiralen Komplexes passt zu der beobachteten geringeren Aufspaltung der DOSY-Signalspur im Vergleich zu der des homochiralen Komplexes (siehe Abbildung 95).

Der Unterschied im Selbstsortierungsverhalten ist eine sehr bemerkenswerte Beobachtung, da beide Liganden nahezu die gleiche Struktur aufweisen. Sie unterscheiden sich nur in ihrem Dipolmoment und der Bindungsstärke zum Palladium(II)ion. Isonitrile besitzen eine deutlich stärkere Bindung auf Grund der besseren  $\sigma$ -Hinbindung und der sehr ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung.<sup>[177-179]</sup> Wieso es zu solchen Unterschieden im Aggregations- und chiralen Selbstsortierungsverhalten kommt, ist aufgrund der bisherigen Ergebnisse nicht eindeutig zu beantworten. Eventuell können quantenmechanische Rechnungen einen besseren Einblick gewähren.

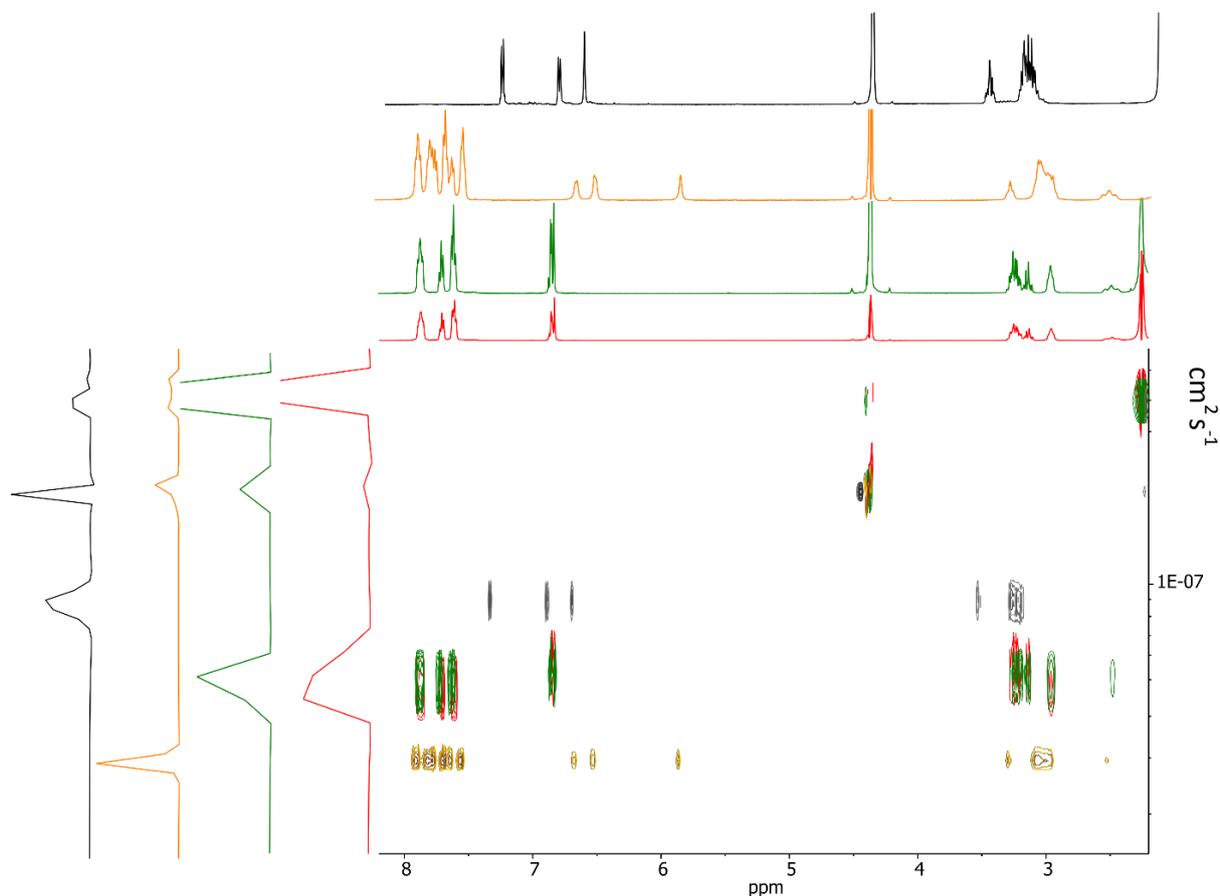


Abbildung 95: Überlagerte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren der Lösungen in Nitromethan- $\text{d}_3$  von der 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 5,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,0 \text{ \AA}$  (rot), der 1:1-Mischung von Ligand (*rac*)-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 5,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,3 \text{ \AA}$  (grün), der 1:1-Mischung des enantiomerenreinen Liganden ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , Diffusionskoeffizient  $D = 3,12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung  $d = 22,6 \text{ \AA}$  (gelb) und des Liganden (*rac*)-**23**, Diffusionskoeffizient  $D = 1,21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung  $d = 5,8 \text{ \AA}$  (schwarz).

Eine Gemeinsamkeit der beiden Liganden konnte bei der Kristallisation beobachtet werden. Aus den beiden enantiomerenreinen Komplexlösungen konnten durch Dampfdiffusion Einkristalle erhalten und anschließend vermessen werden. Beide offenbarten statt der erwarteten diskreten 2:2- beziehungsweise 3:3-Aggregate isostrukturelle homochirale Koordinationspolymere  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(\text{S}_p)\text{-20}\} \text{ bzw. } \{(\text{R}_p)\text{-23}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$ . Aus der Komplexlösung des racemischen Liganden (*rac*)-**20** konnte ebenfalls ein Koordinationspolymer  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(\text{S}_p)\text{-20}\}\{(\text{R}_p)\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{4n}\}$  kristallisiert und analysiert werden. Offenbar reagieren alle diese Komplexe sehr empfindlich auf eine Änderung der Zusammensetzung und der Polarität des Lösungsmittels, so dass es zu einer Umorganisation der diskreten metallomakrozyklischen Aggregate zu polymeren Strukturen kommt. Dies steht im Gegensatz zu den *pseudo-ortho* Liganden, die als diskrete Aggregate mit gleichen Bindungsmotiven kristallisieren.

### 3.3.8 Komplexierungsexperimente mit Ligand **23**, **20** und $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$

Erneut bietet sich die Untersuchung der Selbstsortierung bezüglich der Metallbindungsmotive an. Dazu wurden die isostrukturellen Liganden **23** und **20** jeweils enantiomerenrein eingesetzt, um die Ausbildung homomerer oder heteroleptischer Aggregate zu untersuchen. In Abbildung 96 ist das Kreuzkomplexierungsexperiment der Liganden ( $S_p$ )-**23** mit ( $S_p$ )-**20** schematisch dargestellt. Im Vergleich zu den Kreuzexperimenten von ( $S_p$ )-**10** mit ( $S_p$ )-**11** sind hier die Experimente von ( $S_p$ )-**23** mit ( $R_p$ )-**20** sinnvoll, da bei den Aggregaten mit den einzelnen Liganden heterochirale beziehungsweise eine Mischung aus heterochiralen und homochiralen Aggregaten zu finden war. Neben diesen Befunden kommt noch ein weiterer Faktor, nämlich die unterschiedliche Stöchiometrie der Aggregate, erschwerend hinzu. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der homoleptischen Aggregate der Kreuzexperimente sollten mit denen der homoleptischen Aggregate aus den Einzelexperimenten aus Kapitel 3.3.6 übereinstimmen, was deren Zuordnung erleichtern würde. Massenspektrometrische Untersuchungen erlauben keine Aussage über das Selbstsortierungsverhalten aller Aggregate, da die Bindungsstärke der Cyanliganden nicht ausreicht, um ihre Aggregate mit massenspektrometrischen Methoden intakt nachzuweisen.

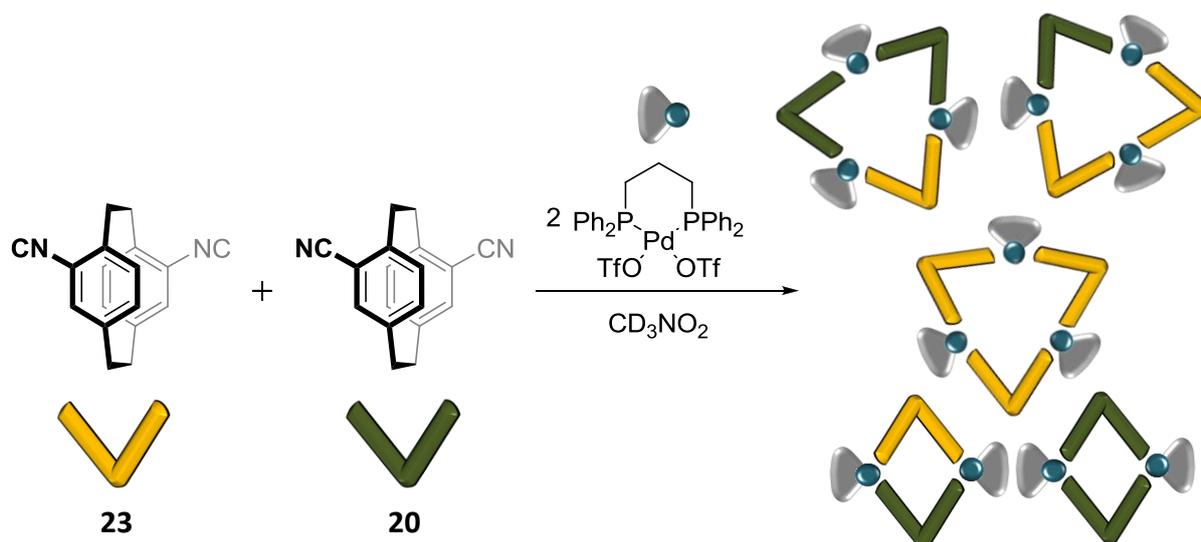


Abbildung 96: Kreuzkomplexierungsexperimente der Liganden ( $S_p$ )-**23** und ( $S_p$ )-**20** mit verschiedenen Aggregaten.

Die Komplexlösungen wurden analog zu den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Kreuzkomplexierungsexperimenten durchgeführt. Auch hier wurden sowohl Ansätze mit der gleichen Konzentration wie die vorherigen Komplexierungsexperimente der einzelnen Liganden miteinander, als auch der doppelten und halb so großen Konzentration angesetzt. Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexlösungen aus  $(R_p)$ -**23** mit  $(R_p)$ -**20** und  $(R_p)$ -**23** mit  $(S_p)$ -**20** jeweils mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  zeigt, dass diese nahezu identisch sind (Abbildung 97). Im  $^1\text{H}$ -Spektrum der 1:1:2-Komplexlösungen der beiden jeweilig enantiomerenreinen Liganden  $(S_p)$ -**23** mit  $(S_p)$ -**20** beziehungsweise  $(R_p)$ -**23** mit  $(R_p)$ -**20** lassen sich deutliche Verschiebungen der Signale gegenüber den unkomplexierten Liganden erkennen, was auf eine erfolgreiche Komplexierung hindeutet (siehe Abbildung 98). Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 1:1:2-Komplexlösungen mit denen der jeweiligen 1:1-Komplexlösungen der enantiomerenreinen Liganden zeigt nach kurzer Reaktionszeit einen bemerkenswerten Unterschied: die Signale für das  $[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(R_p)\text{-23}\}_3]$ -Aggregat mit dem stärker bindenden Isocyanliganden stimmen mit der Hälfte der Signale überein, was dafür spricht, dass im Falle der 1:1:2-Mischung dasselbe Aggregat entsteht wie in einer 1:1-Mischung des Liganden mit dem Palladiumsalz. Die andere Hälfte zeigt einen neuen Signalsatz, der nicht mit der Verschiebung des homoleptischen  $[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-} \text{oder } (S_p)\text{-20}\}_2]$ -Aggregates mit dem Cyanliganden übereinstimmt. Dieser passt aber ebenso wenig zum Spektrum der „freien“ Liganden **23** und **20**. Die neuen Signale weisen einen geringeren Hochfeldshift auf als die des Komplexes des Liganden **20**. Zusätzlich wurden hier auch die Liganden mit unterschiedlicher Konfiguration eingesetzt.

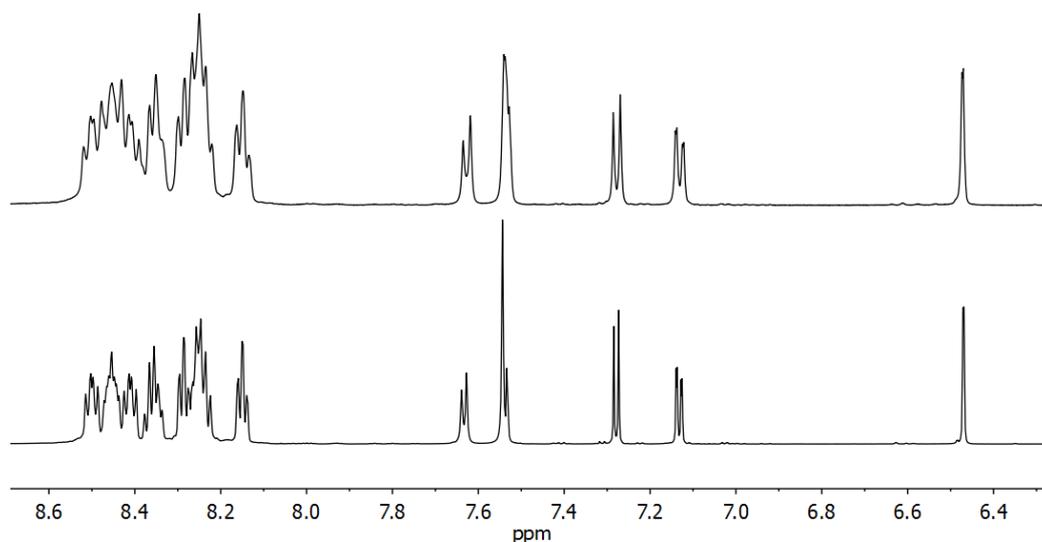


Abbildung 97: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Oben: 499 MHz, 1:1:2-Mischung von  $(R_p)$ -**20**,  $(R_p)$ -**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , unten: 700 MHz, 1:1:2-Mischung von  $(S_p)$ -**20**,  $(R_p)$ -**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

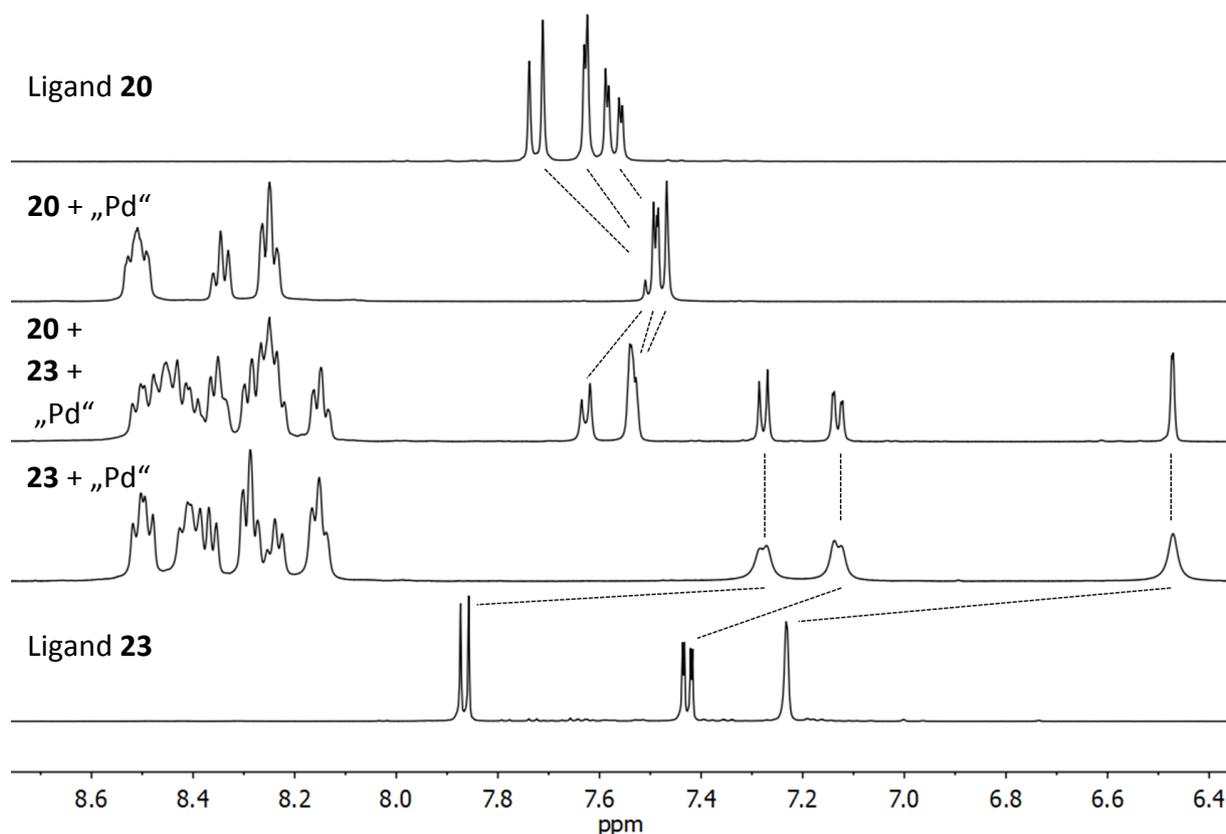


Abbildung 98: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in Nitromethan- $d_3$ . Von oben nach unten: Ligand ( $R_p$ - oder  $S_p$ )-**20**, 1:1-Mischung von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1:2-Mischung von ( $R_p$ )-**20**, ( $R_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  und Ligand ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**23**.

Auch ein Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigt, dass zwei verschiedene Spezies vorliegen, die auf Grund ihrer Hochfeldverschiebung nicht mehr der „freien“ Palladiumeinheit zuzuordnen sind (siehe Abbildung 99). Wie auch im Falle des  $^1\text{H}$ -Spektrums zeigt sich ein Signal, welches identisch ist mit dem Signal für den homoleptischen Komplex mit dem Liganden **23** in der 1:1-Mischung mit dem Palladiumsalz. Allerdings ist kein Signal für den homoleptischen Komplex des Liganden **20** zu sehen. Die Bildung dieses Aggregates kann demnach ausgeschlossen werden. Es ist allerdings ein neues Signal zu sehen, das weiter ins Hochfeld verschoben ist. Ein Vergleich der Kreuzexperimente von ( $R_p$ )-**23** mit ( $R_p$ )-**20** und ( $R_p$ )-**23** mit ( $S_p$ )-**20** zeigt, dass nur eine sehr geringe Verschiebung des Signals der neuen Spezies stattgefunden hat und diese somit nahezu identische Spektren zeigen. Die Integrale der Signale des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums wurden mit 4,4:5:1 (neue Spezies:  $[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3((R_p)\text{-23})_3]$ :Standard) gemessen. Dies zeigt, dass die zwei Spezies ungefähr 1:1 zueinander vorliegen.

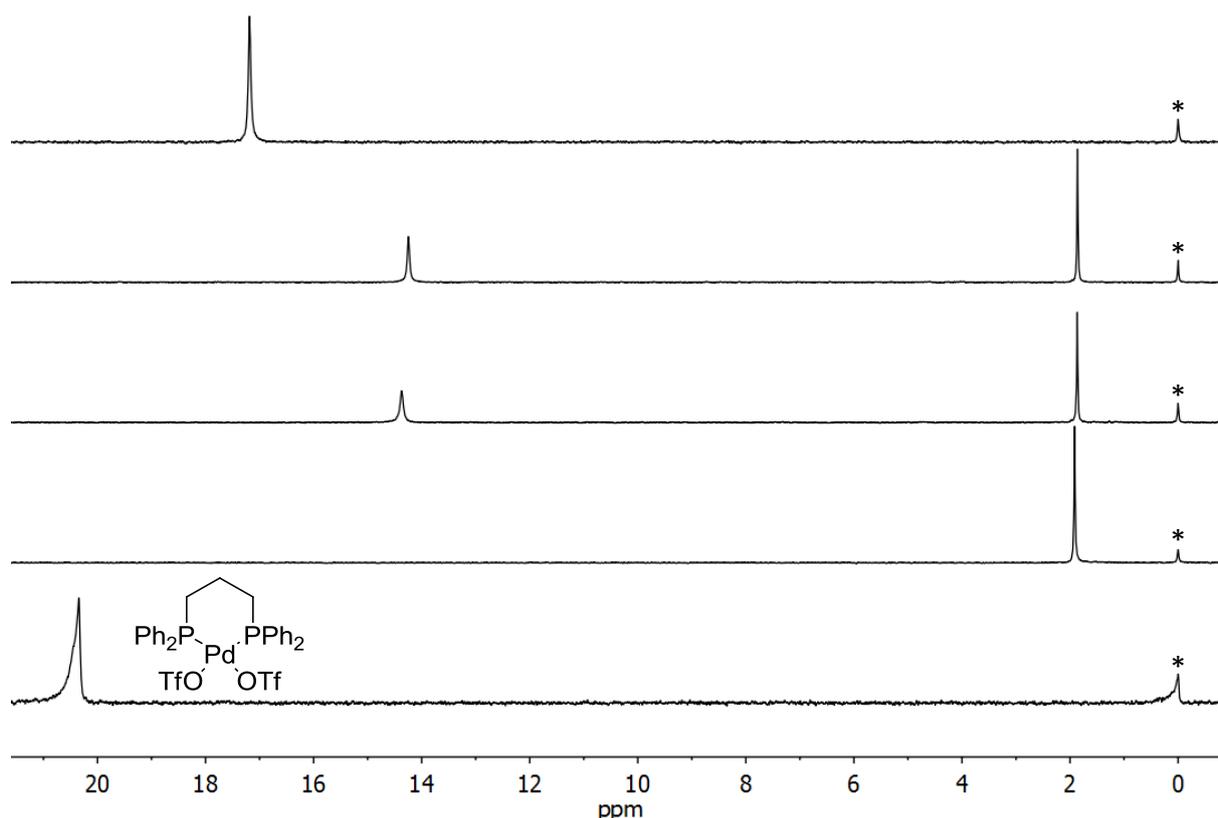


Abbildung 99: Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren bei 298 K, 202 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet). Von oben nach unten: 1:1-Mischung von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**20** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1:2-Mischung von ( $R_p$ )-**20**, ( $R_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1:2-Mischung von ( $S_p$ )-**23**, ( $R_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ , 1:1-Mischung von ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ .

Ab einer Reaktionszeit von 21 Tagen bei  $60^\circ\text{C}$  zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kreuzexperimentes der Liganden ( $R_p$ )-**23** mit ( $R_p$ )-**20** nur noch die neue Spezies als Hauptspezies (siehe Abbildung 100). Zusätzlich sind noch mehrere kleinere Signale zu sehen, die keiner diskreten Struktur zugeordnet werden können und lassen auf Oligomere und Polymere schließen. Das in Abbildung 101 dargestellte  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Experiment dieser temperierten Mischung zeigt keine gemeinsame Spur aller  $^1\text{H}$ -Signale. Auch hier treten wie schon bei den Komplexen mit Ligand **16** mehrere Signale auf, die verschiedene Diffusionskoeffizienten aufweisen und in einen Ligandenanteil und einen dppp-Anteil aufgeteilt werden können. Hinzukommt ein drittes Signal, das jedoch sehr breit ist und aus diesem Grund dessen Diffusionskoeffizient nicht bestimmt werden konnte. Alle Signale besitzen deutlich größere hydrodynamische Durchmesser (Ligandenanteil:  $12,6 \text{ \AA}$ , dppp-Anteil:  $18,8 \text{ \AA}$ ) als die „freien“ Liganden (Ligand **23**:  $5,8 \text{ \AA}$ , Ligand **20**:  $5,9 \text{ \AA}$ ). Die Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Signalspur ist erstaunlich, da für beide Komplexe der Liganden **23** und **20** jeweils zusammenhängende  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spuren erhalten wurden (siehe Abbildung 91 und Abbildung 82).

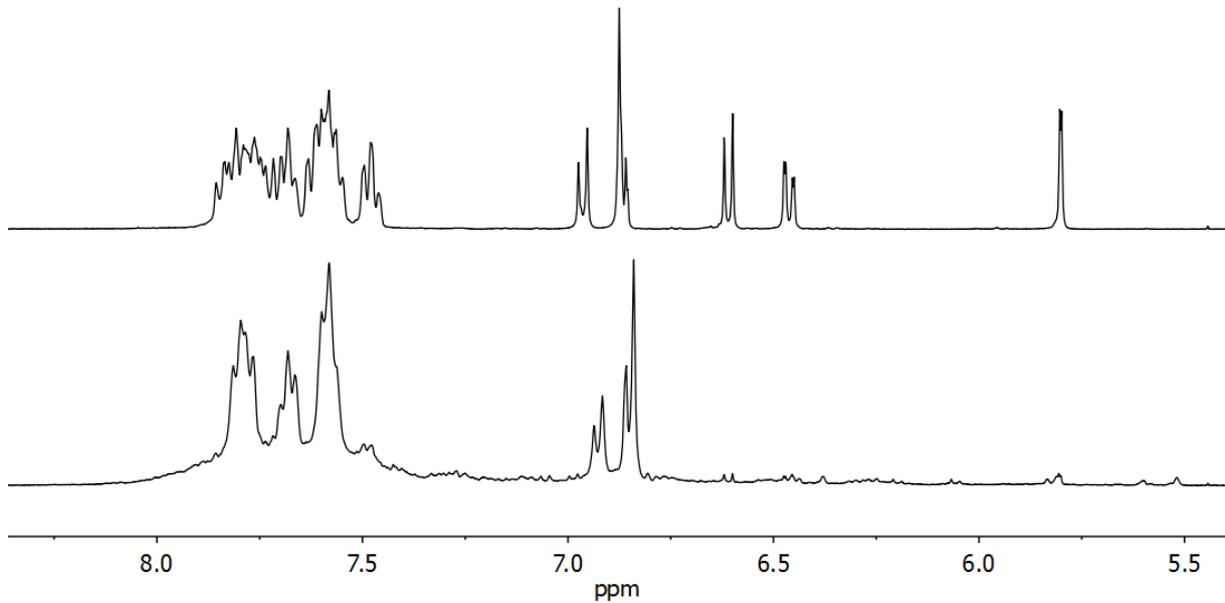


Abbildung 100: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bei 298 K, 400 MHz in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Von oben: 1:1:2-Mischung von  $(R_p)$ -20,  $(R_p)$ -23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  nach 10 Minuten bei 25 °C, 1:1:2-Mischung von  $(R_p)$ -20,  $(R_p)$ -23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  nach 21 Tagen bei 60 °C.

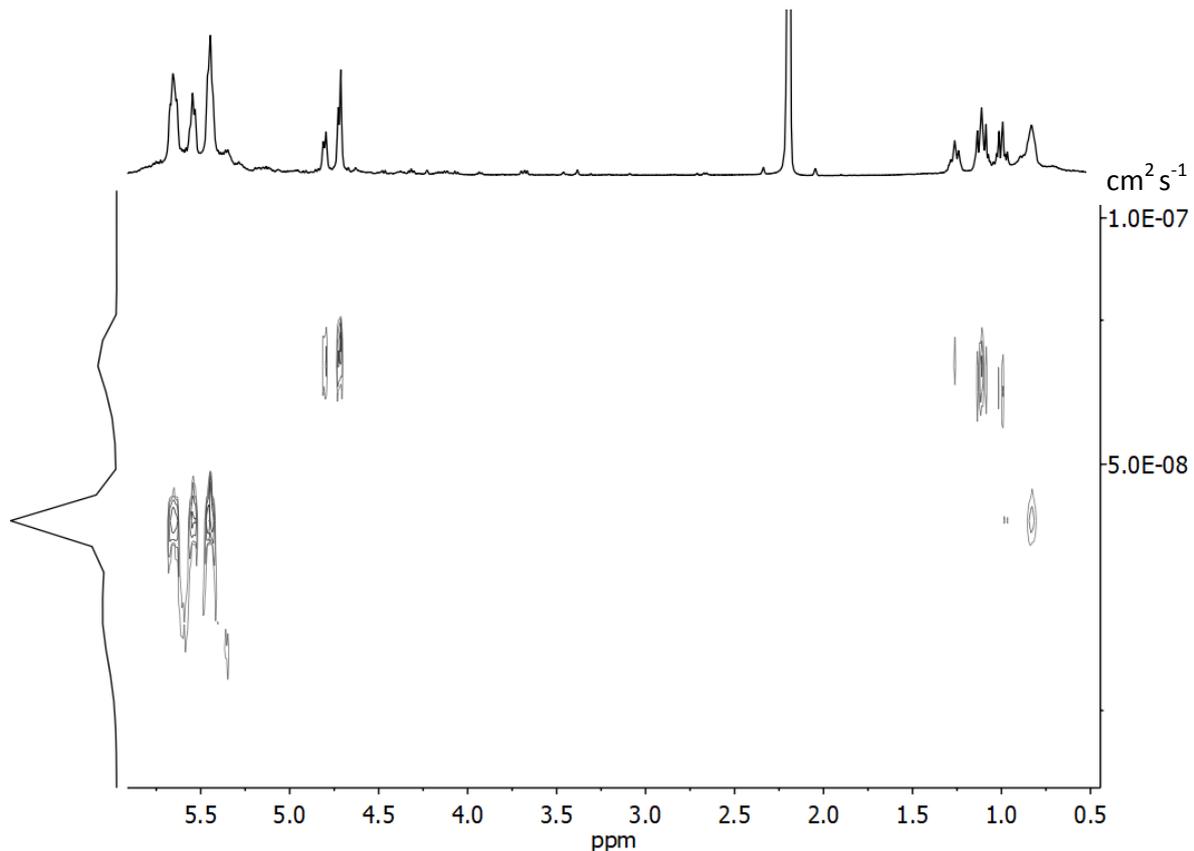


Abbildung 101:  $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Spektrum der erwärmten Komplexlösung einer 1:1:2-Mischung von  $(R_p)$ -20,  $(R_p)$ -23 und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  in Nitromethan- $\text{d}_3$ . Ligandenanteil: Diffusionskoeffizient  $D = 6,81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,6 \text{ \AA}$ . dppp-Anteil: Diffusionskoeffizient  $D = 4,55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 18,8 \text{ \AA}$ .

Neben den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der für 21 Tage auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmten Komplexlösung der Liganden ( $R_p$ )-**23** mit ( $R_p$ )-**20** aufgenommen. Diese zeigen im Vergleich zu den Spektren der nicht erwärmten Komplexlösung fast ausschließlich das Signal der neuen Spezies. Zusätzlich sind noch weitere kleine Signale zu erkennen, die nicht zugeordnet werden konnten. Die Integrale der Signale des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums wurden mit 4,3:0:1 (neue Spezies:  $[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(\text{R}_p)\text{-}23\}_3]$ :Standard) gemessen. Dies zeigt, dass sich die neue Spezies im Vergleich zum Standard nicht stark verändert hat, während das trinukleare Aggregat  $[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(\text{R}_p)\text{-}23\}_3]$  nicht mehr zu finden ist. Dies deutet auf eine Oligo- oder Polymerisierung hin.

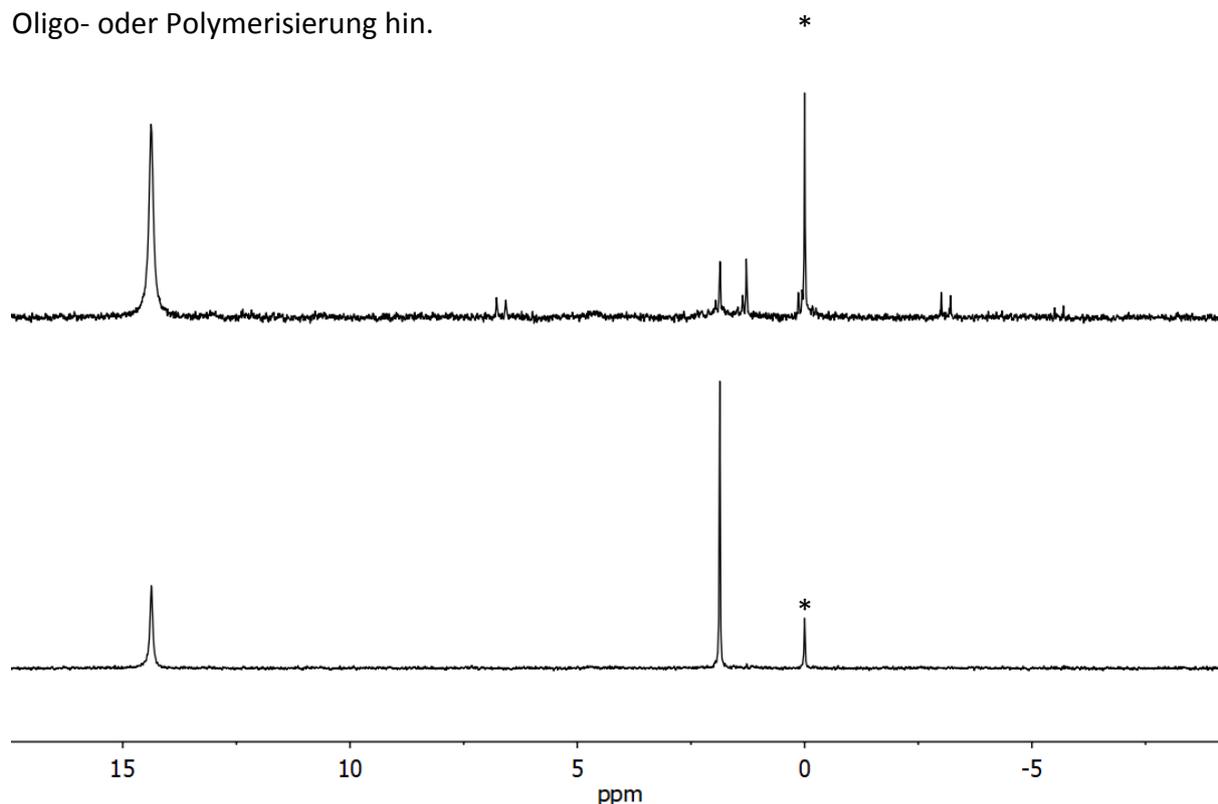


Abbildung 102:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 202 MHz in Nitromethan- $d_3$  mit externem Standard ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ , mit „\*“ gekennzeichnet). Oben: Erwärmte 1:1:2-Mischung ( $R_p$ )-**20**, ( $R_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ . Unten: 1:1:2-Mischung ( $R_p$ )-**20**, ( $R_p$ )-**23** und  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  10 Minuten bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  nach Zusammengabe.

Eine abschließende Charakterisierung des neuen Aggregates konnte mit den bisherigen Methoden nicht erfolgen. Auch eine Einkristallstrukturanalyse ist auf Grund des Bindungswinkels von  $120^\circ$ , der schon bei den einzelnen Komplexen der Liganden die Polymerisierung begünstigte, wahrscheinlich nicht aussagekräftig. Eventuell könnten neue DOSY-Pulssequenzen Aufschluss geben.

### 3.4 Metallo-supramolekulare Komplexe basierend auf Bis(pyridyl)-[2.2]paracyclophanliganden

In vorangegangenen Arbeiten konnte *Meyer-Eppler* zeigen, dass die Pyridingruppe ein effizientes Metallbindungsmotiv für den Aufbau von diskreten metallo-supramolekularen Aggregaten von Liganden auf Basis von [2.2]Paracyclophanen durch die Koordination an Palladium(II)- oder Platin(II)ionen ist.<sup>[63]</sup> Abbildung 103 zeigt ein Beispiel für einen käfigartigen Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>-Komplex, den *Meyer-Eppler* herstellen konnte. In Erweiterung dieses Ansatzes wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Ligand dieses Typs entwickelt. Dieser besitzt eine 4-Pyridineinheit, die durch einen Phenylabstandshalter in *meta*-Position mit dem [2.2]Paracyclophanrückgrat verknüpft ist. So sollen M<sub>2</sub>L<sub>4</sub>-Käfige erhalten werden, die ungefähr den gleichen Palladium-Palladium-Abstand wie die von *Meyer-Eppler* synthetisierten besitzen (11,4 Å), aber mit 24,3 Å deutlich breiter als die vorigen (19,1 Å) sind (siehe Abbildung 103). Bisher konnten zwei Perchloratanionen in dem von *Meyer-Eppler* synthetisierten Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>-Käfig eingeschlossen werden. Durch die Variation der Größe sollte es möglich sein, andere Gastmoleküle in die Kavität einzuschließen.

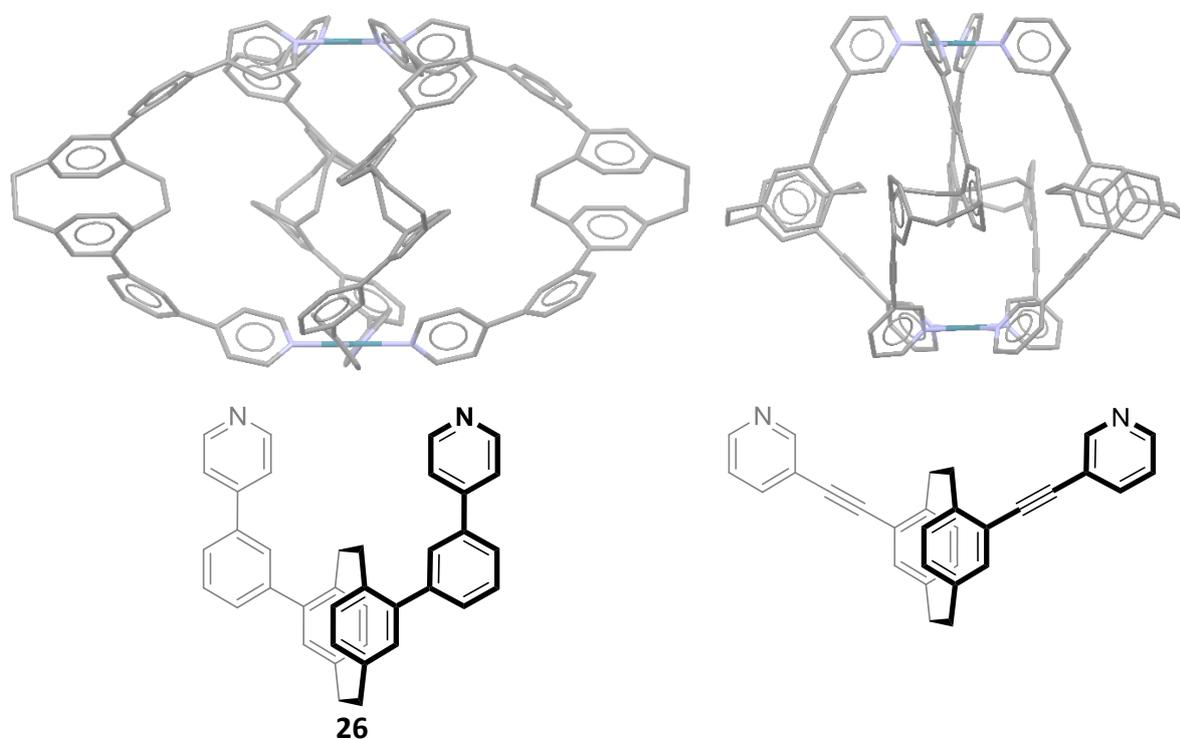


Abbildung 103: PM3-minimierte Strukturen der supramolekularen Käfige. Links: Neuer Käfig von  $[Pd_2\{(R_p)\text{-}26\}_4]$ , rechts der von *Meyer-Eppler* entwickelte Käfig Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub> mit (R<sub>p</sub>)-4,15-Bis(2-(pyridin-3-yl)ethynyl)[2.2]paracyclophan.<sup>[63]</sup>

### 3.4.1 Synthese, Racematspaltung und Charakterisierung von Ligand 26

Als zunächst einfachster Weg zur Herstellung von 4,15-Bis(3-(pyridin-4-yl)phenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**26** schien die Kreuzkupplung des literaturbekannten *pseudo-meta* 4,15-Diod[2.2]paracyclophans (*rac*)-**17**<sup>[19]</sup> mit einem „Ligandenarm“. Diese Syntheseroute stellte sich jedoch als nicht praktikabel heraus; es konnten nur geringste Mengen des gewünschten Produktes (*rac*)-**26** erhalten werden (siehe Abbildung 104).

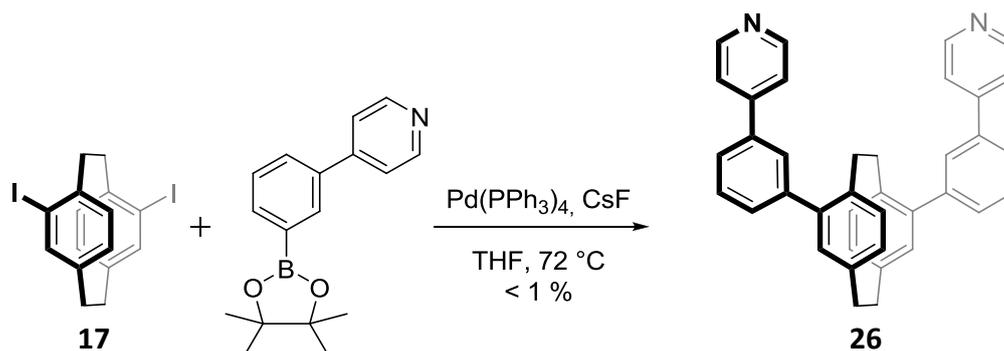


Abbildung 104: Syntheseroute von (*rac*)-**26** mit sehr geringen Ausbeuten unter 1 %.

Eine alternative Syntheseroute, um zu Liganden mit einem 4-Phenylabstandshalter und 4-Pyridin als Bindungseinheit zu gelangen, wurde von *Anhäuser* entwickelt.<sup>[110]</sup> Hierbei wird die gewünschte Pyridylphenylfunktion nicht als Ganzes, sondern in mehreren Schritten eingeführt und kann auf die Synthese von (*rac*)-**26** übertragen werden (siehe Abbildung 105).

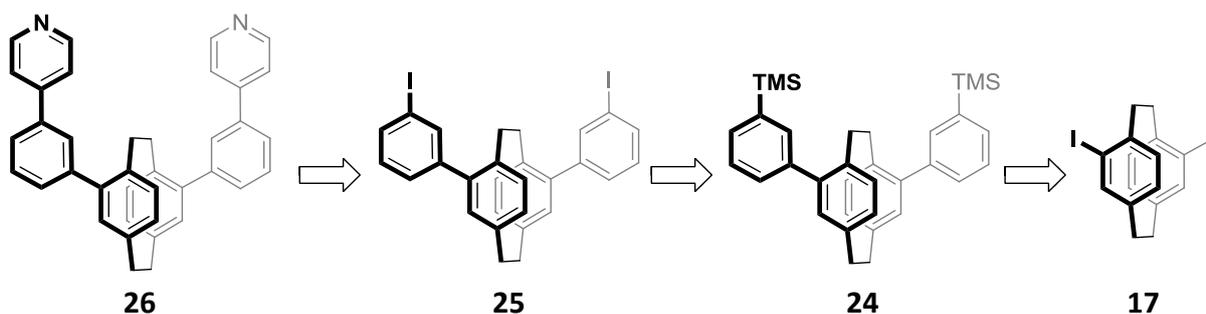


Abbildung 105: Retrosynthese von (*rac*)-**26** über die alternative Route der schrittweisen Einführung der gewünschten Pyridylphenylfunktion.

Die Synthese des silylgeschützten Produkts 4,15-Bis(3-trimethylsilylphenyl)-[2.2]paracyclophan (*rac*)-**24** geht von (*rac*)-**17**<sup>[19]</sup> aus, welches in einer *Suzuki*-Kupplung mit 3-Trimethylsilylphenylboronsäure weiter funktionalisiert werden konnte (siehe Abbildung 106). Die Kreuzkupplung verlief mit einer guten Ausbeute von 76 %. Da der spätere Ligand (*rac*)-**26** auch enantiomerenrein dargestellt werden sollte, war es nötig, eine

Methode zur chiralen Trennung zu entwickeln. (*rac*)-**24** stellte sich als trennbar via analytischer chiraler HPLC heraus. Die analytische Trennung erfolgte an einer chiralen *CHIRALPAK*<sup>®</sup>*IB*-Phase und reinem Methanol als Eluent und einer Auflösung  $R_s = 1,1$  sowie einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,1$ . Die relativ kurzen Retentionszeiten von 4,34 Minuten und 4,82 Minuten und die gute Löslichkeit der Substanz bieten die Option, die Methode auf den präparativen Maßstab zu übertragen. Diese wurde an dieser Stelle jedoch nicht durchgeführt.

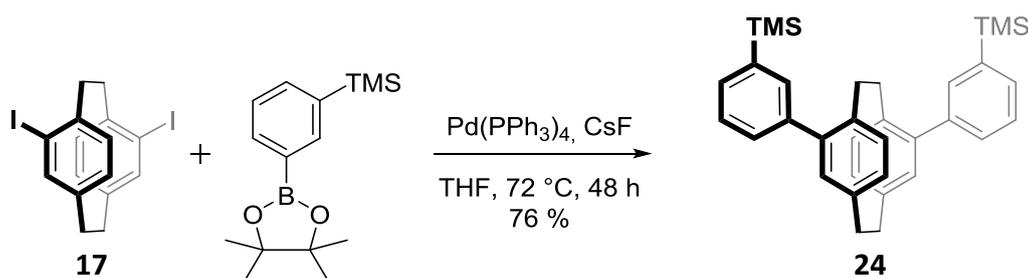


Abbildung 106: Neue Syntheseroute adaptiert nach *Anhäuser*<sup>[110]</sup> zu (*rac*)-**24**.

Im Anschluss wurde mit Iodmonochlorid eine *ipso*-Substitution am Aromaten durchgeführt. Auch hier lief die Reaktion mit einer guten Ausbeute von 82 % ab (siehe Abbildung 107). Erneut konnte eine erfolgreiche analytische Trennung der Enantiomere durchgeführt werden. Diese erfolgte wieder an der chiralen *CHIRALPAK*<sup>®</sup>*IB*-Phase und reinem Methanol als Eluent und einer Auflösung  $R_s = 2,9$  sowie einem Trennfaktor von  $\alpha = 1,5$ . Hier zeigten sich mit 6,44 beziehungsweise 7,92 Minuten allerdings etwas längere Retentionszeiten als bei (*rac*)-**24**.

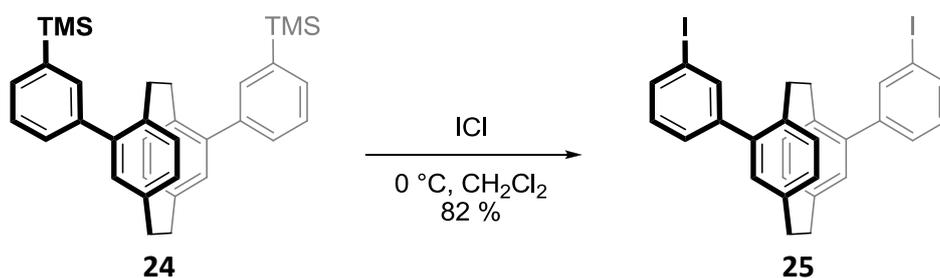


Abbildung 107: Synthese von (*rac*)-**25**.

Von 4,15-Bis(3-iodphenyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**25** konnten mittels langsamer Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als Konglomerat in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und zeigt das (*R<sub>p</sub>*)-konfigurierte Enantiomer. Es ist gut zu erkennen, dass die Iodatome zueinander, also in die Mitte des [2.2]Paracyclophanrückgrats, zeigen (siehe Abbildung 108).

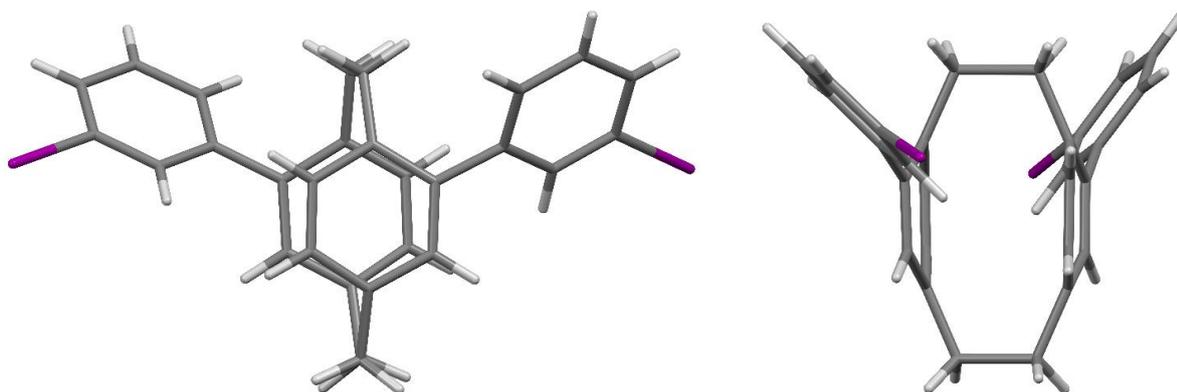


Abbildung 108: Kristallstruktur von (*rac*)-**25**. Raumgruppe:  $P2_12_12_1$ . Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, dunkelviolett – Iod.

Mittels einer *Suzuki*-Kreuzkupplung konnte dann der Ligand (*rac*)-**26** hergestellt werden. Die Ausbeuten der Reaktion variierten stark von 39–73 % mit den eingesetzten Verhältnissen von Wasser zu 1,4-Dioxan. Ein Verhältnis von 1:4 stellte sich als das Beste heraus.

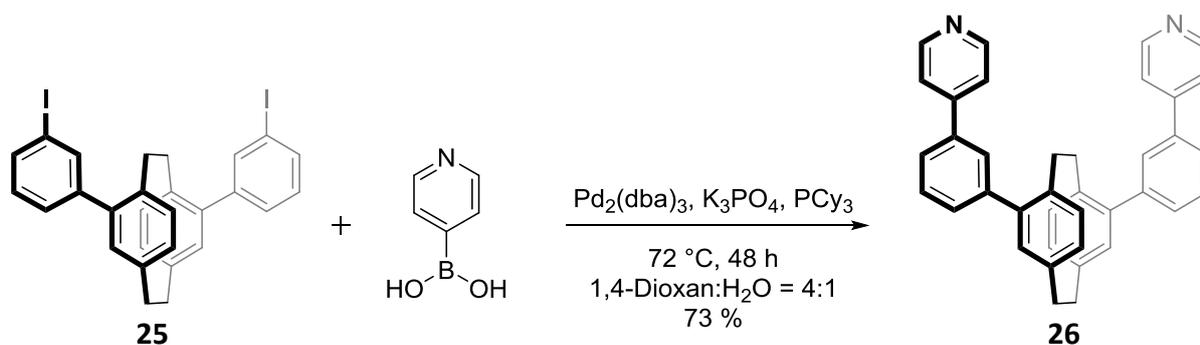


Abbildung 109: Synthese von Ligand (*rac*)-**26**.

Es wurde auch von dem fertigen Liganden (*rac*)-**26** eine Trennung der Enantiomere via chiraler analytischer HPLC erreicht. Diese erfolgte erneut an der *CHIRALPAK®IB*-Phase und reinem Methanol als Eluent (siehe Abbildung 110). Eine semipräparative Trennung des Liganden (*rac*)-**26** konnte auf Grund eines Trennfaktors von  $\alpha = 1,6$  und einer Auflösung von  $R_s = 1,5$ , berechnet aus der analytischen Trennung, mit einer Beladung von 20 mg pro Trennlauf durchgeführt werden. Die semipräparative Trennung erfolgte mit dem fertigen Liganden (*rac*)-**26**, da so der mit einer solchen Trennung einhergehende große Aufwand am effektivsten genutzt werden konnte und nicht durch weitere Reaktionsschritte mit den aufwendig getrennten Enantiomeren durch niedrige Ausbeuten geschmälert wurde. Die Signale zwischen den zwei Enantiomeren wurden nicht untersucht. Es konnten deutliche Unterschiede in den UV-Vis-Spektren ausgemacht werden. Die Ergebnisse der analytischen chiralen Trennungen von (*rac*)-**24** und (*rac*)-**25** könnten von großem Nutzen bei der Wahl geeigneter Syntheserouten für neue Liganden sein.

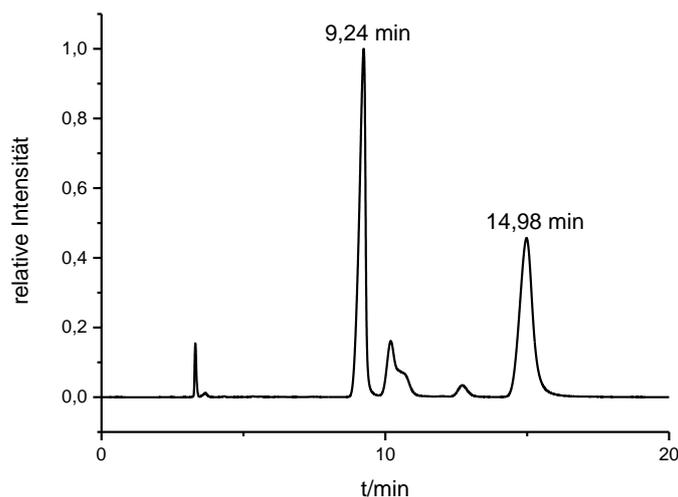


Abbildung 110: Chromatogramm der analytischen Antrennung von (*rac*)-26 an *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*; Eluent: Methanol 100 %; Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>; Detektionswellenlänge  $\lambda = 230$  nm.

Die absolute Konfiguration konnte bisher nur mittels CD-Spektroskopie bestimmt werden, da keine Einkristalle erhalten wurden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen kann die absolute Konfiguration der zwei eluierten Enantiomere dennoch geklärt werden (siehe Abbildung 111). Das mittels DFT-Methoden berechnete ECD-Spektrum (sTD-BH-LYP/TZ(CPCM)) des Liganden mit (*R<sub>p</sub>*)-Konfiguration, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen ECD-Spektren des zuerst eluierten Enantiomers E1. Die berechneten ECD-Spektren wurden freundlicherweise von *F. Bohle* aus dem Arbeitskreis *Prof. S. Grimme* erhalten.

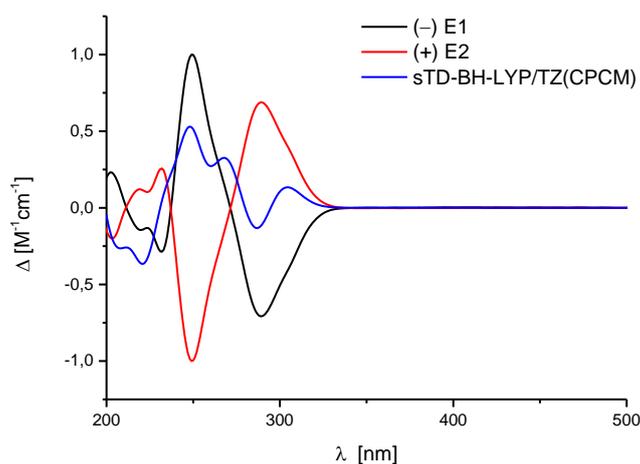


Abbildung 111: Vergleich der normierten ECD-Spektren in Acetonitril bei 20 °C von (-)-26-E1 und (+)-26-E2 mit dem mittels sTD-BH-LYP/SVP(CPCM) berechneten ECD-Spektrum der (*R<sub>p</sub>*)-Konfiguration.

### 3.4.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand 26 und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$

Um das Komplexierungsverhalten zu untersuchen, wurden Lösungen des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )- oder ( $S_p$ )-**26** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  (in Acetonitril) in einem Verhältnis von 2:1 gemischt. Von dieser gelblichen Lösung wurde ein geringer Teil entnommen, mit Acetonitril verdünnt und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Das ESI-Spektrum zeigt neben dem „freien“ Liganden die Bildung einer doppelt so großen Struktur wie das ursprünglich erwartete  $\text{M}_2\text{L}_4$ -Aggregat (siehe Abbildung 112): ein  $\text{M}_4\text{L}_8$ -Aggregat mit verschiedener Anzahl an Tetrafluoroboratanionen. Die Signale bei  $m/z = 567,70$   $[\text{Pd}_4\{(\text{R}_p)\text{-26}\}_8]^{8+}$ ,  $m/z = 785,96$   $\{[\text{Pd}_4\{(\text{R}_p)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_2\}^{6+}$  und  $m/z = 1222,40$   $\{[\text{Pd}_4\{(\text{R}_p)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_4\}^{4+}$  zeigen überlagerte  $\text{M}_2\text{L}_4$ -Spezies.

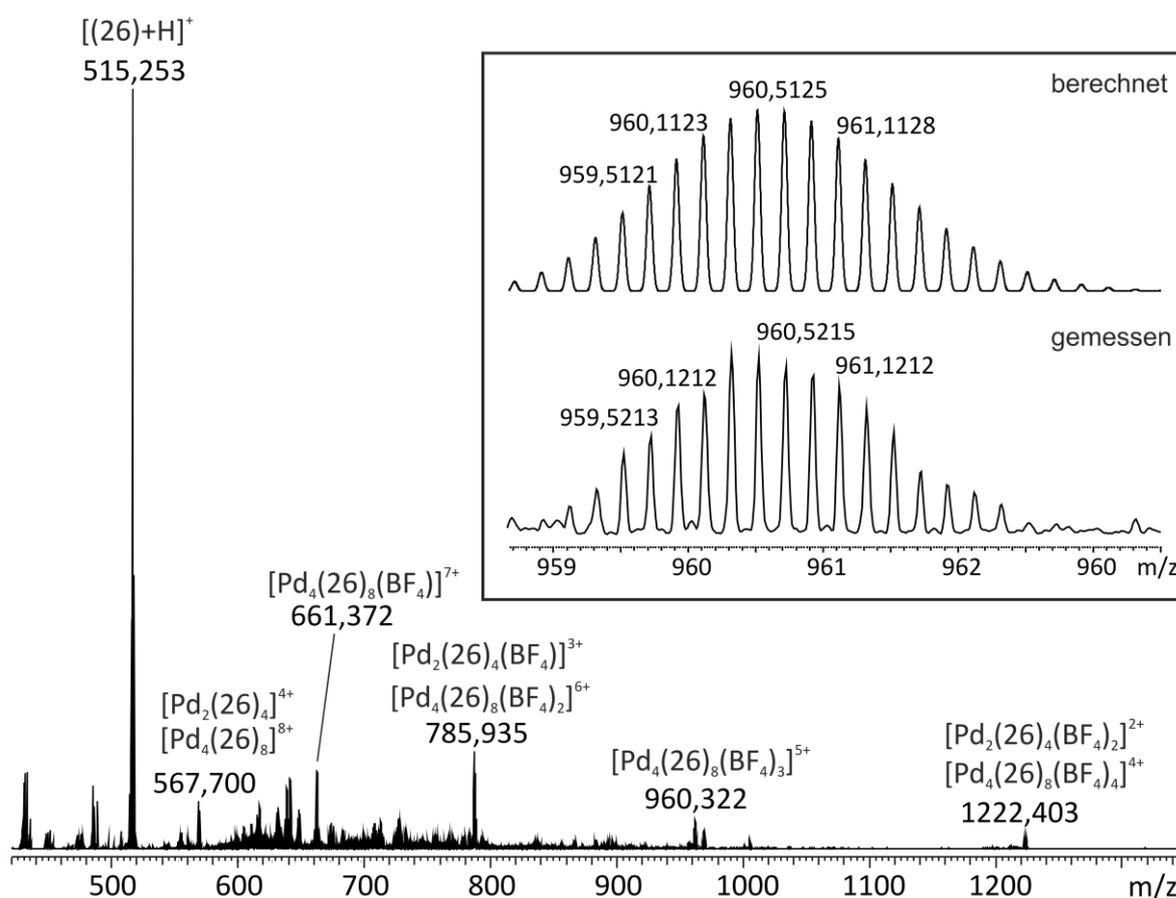


Abbildung 112: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:2-Mischung aus ( $R_p$ )-**26** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril.

Eine  $\text{M}_4\text{L}_8$ -Struktur ist deutlich größer als die vorher vermutete  $\text{M}_2\text{L}_4$ -Struktur und kann aus verschiedenen Geometrien bestehen. Zum einen die  $D_4$  symmetrische Krone, den  $D_2$  symmetrischen Tetraeder, der an zwei Seiten doppelt verbrückt ist und zum anderen einen Doppelkäfig, wobei zwei  $\text{M}_2\text{L}_4$ -Käfige ineinander gesteckt sind (siehe Abbildung 113).

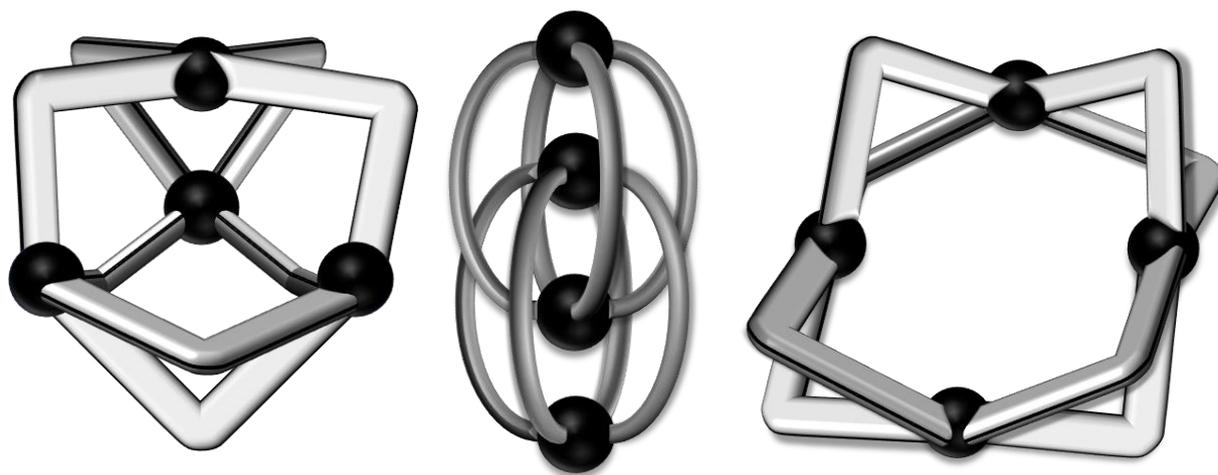


Abbildung 113: Schematische Darstellung der drei möglichen  $M_4L_8$ -Formationen. Links der  $D_2$  symmetrische Tetraeder, in der Mitte der  $D_4$  symmetrische Doppelkäfig bestehend aus zwei ineinander gesteckten  $M_2L_4$ -Käfigen und rechts die  $D_4$  symmetrische „Donutform“.

Im Anschluss an die Analyse der Stöchiometrie des entstandenen Komplexes wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 114). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komplexlösung zeigt einen charakteristischen Shift der Protonensignale und deutet auf eine erfolgreiche Komplexbildung des Liganden hin. Die Komplexbildung des Pyridins zum Palladium ist durch eine  $\sigma$ -Hinbindung dominiert und senkt so die Elektronendichte im Pyridin, was sich durch eine Verschiebung ins Tieffeld bemerkbar macht. Das Signal des sich in *ortho*-Stellung zum Pyridinstickstoff befindlichen Protons zeigt eine Aufspaltung in zwei Signale. Eins mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung, das andere mit einer leichten Hochfeldverschiebung. Die Integrale der beiden Signale waren 1:1, weshalb es sich wahrscheinlich um nur eine Spezies handelt. Ein solches Verhalten wurde bereits in der Arbeit von Meyer-Eppler beschrieben.<sup>[63]</sup> Die Phenylprotonen des Abstandhalters sind alle ins Tieffeld verschoben. Auf Grund der Symmetrie des Spektrums kann ein Doppelkäfig ausgeschlossen werden, da für diesen zwei Signalsätze zu erwarten wären. Durch Erwärmen der Komplexlösung entstand ein nicht mehr löslicher Niederschlag, der auf eine Polymerisierung hindeutet, und eine deutliche Verbreiterung aller Signale.

Leider konnten keine aussagekräftigen DOSY-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die PM3-Berechnung der drei möglichen Strukturen zeigte, dass diese sehr ähnlich groß sind und somit eine Zuordnung der Struktur mit dieser Methode nicht genau möglich ist. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Aceton lieferte eine milchige Suspension, weshalb die NMR-Spektren auf Grund der sehr geringen Konzentration nur schwache Signale zeigten. Auch

*N,N*-Dimethylformamid lieferte keine Verbesserung der NMR-Spektren, da hier nur sehr breite Signale erhalten wurden.

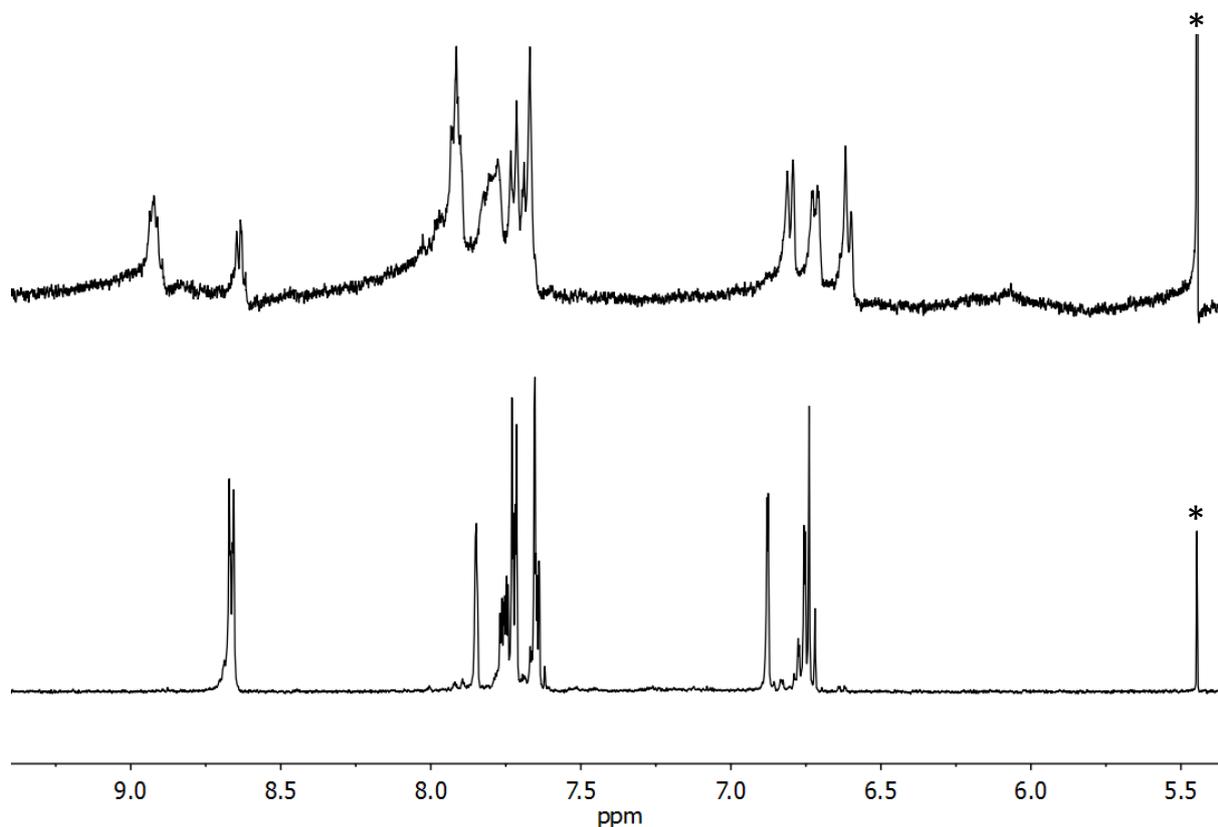


Abbildung 114: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 400 MHz (Mitte bei 499 MHz) in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Oben: 2:1-Mischung von Ligand ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-26 und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ , unten: Ligand (*rac*)-26. Das mit „\*“ gekennzeichnete ist Dichlormethan zuzuordnen, welches nicht entfernt werden konnte.

In der Literatur ist ein ähnliches Verhalten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für einen achiralen Liganden auf Basis von Phenantracen und ebenfalls Pyridineinheiten beschrieben. Dieser bildet mit Tetrafluoroborationen eine Mischung aus  $D_{4h}$ - $\text{Pd}_2\text{L}_4$ ,  $D_{2h}$ - $\text{Pd}_2\text{L}_4$  und einem  $\text{Pd}_3\text{L}_6$ -Aggregat und reagiert durch Zugabe von Nitratationen zu einem Doppelkäfig, was theoretisch auch hier möglich sein könnte.<sup>[215]</sup> Im Falle eines Doppelkäfigs ist der Einschluss des Tetrafluoroboratanions in diesen sehr wahrscheinlich und könnte durch eine  $^{19}\text{F}$ -Signalverschiebung bestätigt werden. Die aufgenommenen  $^{19}\text{F}$ -Spektren zeigten jedoch nur ein Signal, welches im Vergleich zu dem nicht eingeschlossenen Tetrafluoroboratanion nicht verschoben ist. Dieses Ergebnis spricht eher gegen die Ausbildung eines Doppelkäfigs, da dieses Strukturelement im Allgemeinen ein Ergebnis eines Anionen-Templateffektes ist.

Eine abschließende Zuordnung der Struktur konnte an dieser Stelle nicht getroffen werden. Hierzu wäre eine Einkristallstrukturanalyse nötig, allerdings konnten bisher keine vermessbaren Einkristalle erhalten werden.

### 3.5 Metallosupramolekulare Komplexe basierend auf Bis(terpyridyl)[2.2]paracyclophanliganden

Die Terpyridineinheit ist ebenfalls ein attraktives Bindungsmotiv, das sehr gut andere Übergangsmetalle wie Zink(II), Eisen(II) oder Cadmium(II) komplexiert. Diese Einheit stellt einen interessanten Baustein dar, da dieser Chelatligand auf Grund der höheren Anzahl an Bindungseinheiten stabilere Komplexe als Pyridin ausbildet, indem er gleich drei Koordinationstellen bietet, wodurch zweidimensionale und dreidimensionale Strukturen erzeugt werden können.<sup>[216-217]</sup> Neben dem Aufbau von homoleptischen Komplexen kann das Bindungsmotiv auch für den Aufbau von heteroleptischen Komplexen mit einer koordinierten Terpyridineinheit und einer Pyridineinheit am Metallzentrum genutzt werden.<sup>[218-221]</sup> Letzteres wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter thematisiert.

Das Design von 4,12-Bis(2-(2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)ethinyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**30** basiert auf *ortho*-substituiertem Benzol mit der über einen Ethinylabstandshalter verknüpften Terpyridineinheit,<sup>[67]</sup> mit dem chiralen [2.2]Paracyclophanrückgrat anstelle des Benzols. Die Terpyridineinheiten sind in einem Winkel von circa 60° zueinander mit dem *pseudo-ortho* substituierten Rückgrat verbunden und geben so die Möglichkeit, ein dreieckiges metallomakrozyklisches Aggregat mit Metallkationen als Verbindungszentren aufzubauen. Laut Literatur zeigen vor allem Terpyridineinheiten, dass auch größere Aggregate wie 4:4-Quadrate oder 5:5- und 6:6-Aggregate anderer Form trotz Spannungen am Metallzentrum wahrscheinlich sind.<sup>[73,222]</sup> Dies sollte auf Grund der guten Anpassungsfähigkeit des Liganden mit einer möglichen Drehung der aromatischen [2.2]Paracyclophanebenen von 12° ebenfalls möglich sein.

#### 3.5.1 Synthese und Charakterisierung von Ligand 30

Es existieren zwei vorstellbare Syntheserouten, um zu dem gewünschten Bis(terpyridyl)liganden (*rac*)-**30** zu gelangen. Die Synthese der Terpyridineinheit erfolgte analog zu der entwickelten Methode in vorangegangenen Arbeiten des Arbeitskreises *Lützen*<sup>[223-224,196]</sup> und bietet zwei mögliche Verknüpfungspunkte: Entweder wie in Abbildung 115 dargestellt, das 4'-Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin **27** oder wie in Abbildung 116 dargestellt, das 4'-[Trifluoromethyl)sulfonyl]oxy]-2,2':6',2''-terpyridin **29**. Die Kreuzkupplung von **27** mit dem via Recycling-HPLC trennbaren (*rac*)-**1** führte zu einer nicht trennbaren

Mischung aus homgekuppeltem Edukt **27** und dem gewünschten Produkt (*rac*)-**30** (Syntheseweg A, siehe Abbildung 115). Jegliche Versuche, die Mischung zu trennen, scheiterten, weshalb ein anderer Syntheseweg beschrieben wurde.

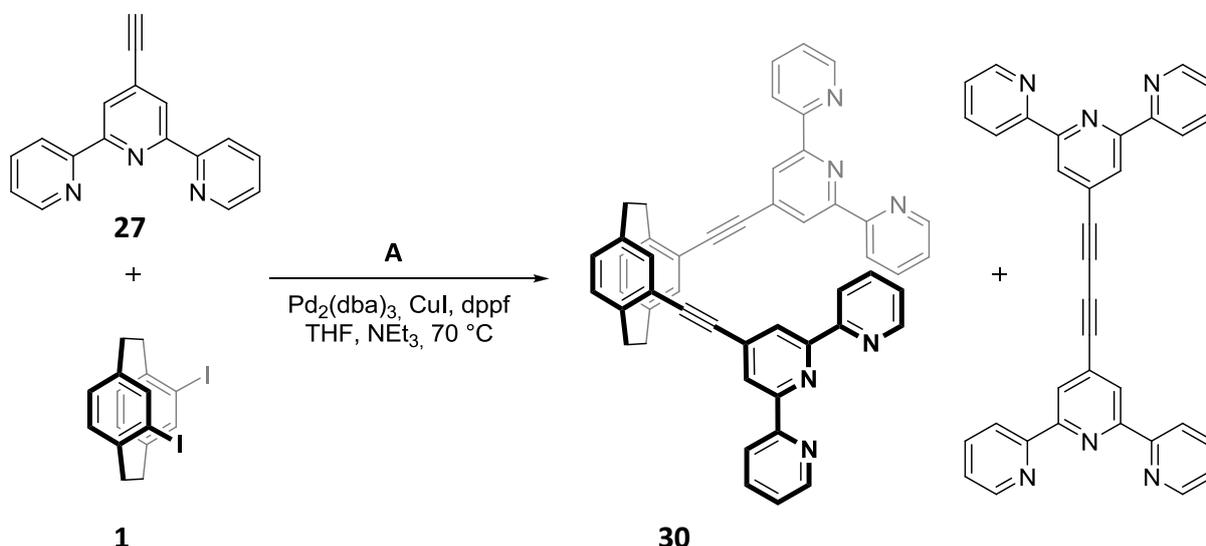


Abbildung 115: Syntheseweg A von (*rac*)-(*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**30** ausgehend von (*rac*)-(*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**1** und **27**.

Syntheseweg B verlief mit einer Ausbeute von 63 % erfolgreich und lieferte das gewünschte Produkt (*rac*)-**30**. Vorteilhaft ist darüber hinaus, dass 4,12-Diethinyl[2.2]paracyclophan **28** bereits in enantiomerenreiner Form erhältlich ist. Zwar ist (*rac*)-**28** selbst nicht via chiraler HPLC trennbar, kann jedoch durch Trennung dessen Edukts (4,15-Diformyl[2.2]paracyclophan) als enantiomerenreines Produkt erhalten werden.<sup>[106]</sup>

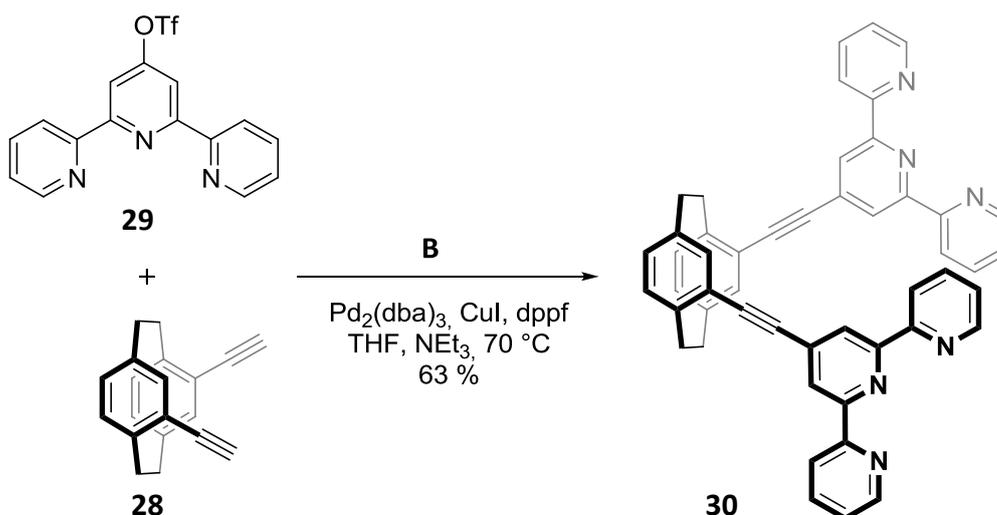


Abbildung 116: Syntheseweg B von (*rac*)-(*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**30** ausgehend von (*rac*)-(*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**28** und **29**.

Die absolute Konfiguration wurde zwar anhand der Ausgangsverbindung ((*R<sub>p</sub>*)-4,15-Diformyl[2.2]paracyclophan) geklärt, eine abschließende Prüfung des daraus

synthetisierten Liganden ist dennoch sinnvoll.<sup>[106]</sup> Zu diesem Zweck wurden ECD-Spektren des enantiomerenreinen Liganden ( $R_p$ )-**30** aufgenommen und mit DFT-Rechnungen verglichen (siehe Abbildung 117). Diese bestätigen die ( $R_p$ )-Konfiguration des Liganden. Die Rechnungen wurden freundlicherweise erneut von *F. Bohle* durchgeführt.

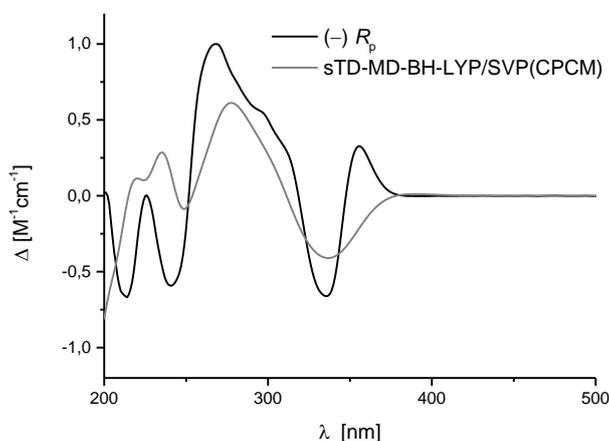


Abbildung 117: Vergleich des normierten ECD-Spektrums in Acetonitril bei 20 °C von ( $-$ )-**30** mit dem mittels sTD-MD-BH-LYP/SVP(CPCM) berechneten ECD-Spektrum der ( $R_p$ )-Konfiguration.

### 3.5.2 Komplexierungsexperimente mit Ligand **30**

Ligand ( $R_p$ )- und (*rac*)-**30** wurde nun mit üblicherweise oktaedrisch koordinierenden Metallionen wie Fe(II) und Cd(II) in einer 1:1-Stöchiometrie umgesetzt. Auch Zn(II)ionen wurden umgesetzt, da sie im Allgemeinen mit Terpyridinliganden ebenfalls bevorzugt oktaedrisch koordinierende Komplexe ergeben. Die energetisch günstigste Struktur sollte auf Grund des Winkels von 60° zwischen den Terpyridineinheiten demnach ein 3:3-Komplex sein. Durch die Anpassungsfähigkeit des Rückgrats könnte aber auch ein 4:4-Komplex denkbar sein, der jedoch aus entropischen und enthalpischen Gründen (größere Ringspannung) unwahrscheinlicher sein sollte. Die PM3-minimierten Strukturen der zwei erwarteten Komplexe sind in Abbildung 118 gezeigt.

Bei der Verwendung von enantiomerenreinen Liganden können bei einem 3:3-Komplex auf Grund der stereogenen Metallzentren prinzipiell folgende vier verschiedene zueinander diastereomere Komplexe entstehen:  $\Delta\Delta\Delta$ -( $R_pR_pR_p$ ),  $\Lambda\Lambda\Lambda$ -( $R_pR_pR_p$ ),  $\Lambda\Delta\Delta$ -( $R_pR_pR_p$ ) und  $\Delta\Delta\Lambda$ -( $R_pR_pR_p$ ). Für den racemischen Fall sind die möglichen Diastereomere eines 3:3-Aggregates nahezu unüberschaubar.

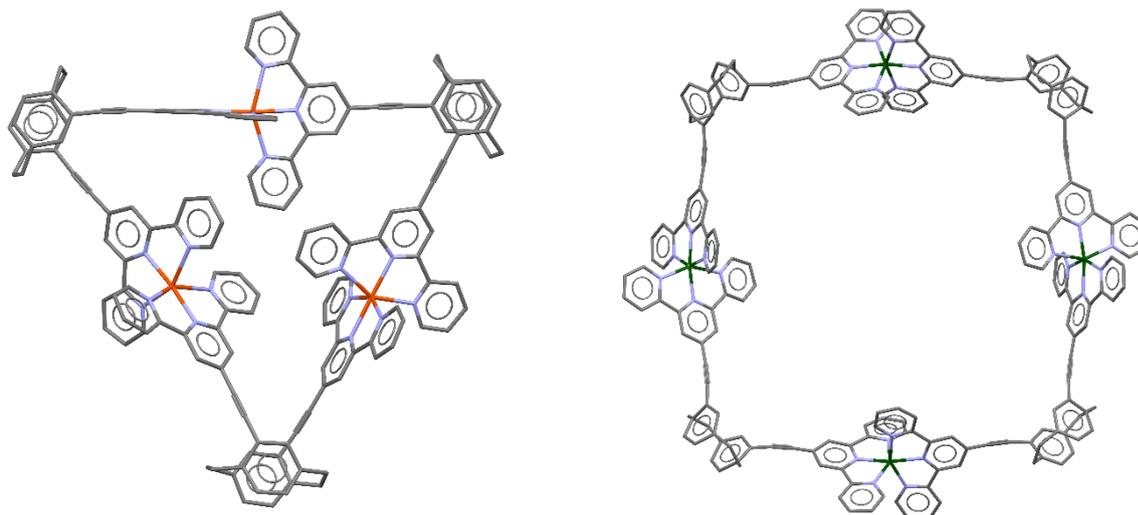


Abbildung 118: PM3-minimierte Strukturen der supramolekularen Drei- und Vierecke. Links: Dreikerniges Aggregat  $[\Delta\Delta\Delta\text{-Fe}_3\{(R_p)\text{-30}\}_3]$ . Rechts: Vierkerniges Aggregat  $[\Delta\Delta\Delta\Delta\text{-Zn}_4\{(rac)\text{-30}\}_4]$ . Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, dunkelorange – Eisen, dunkelgrün – Zink.

### 3.5.2.1 Zink(II)salze mit Ligand 30

Die ersten Experimente erfolgten mit Zink(II)triflat. Beim Mischen einer Lösung des enantiomerenreinen Liganden  $(R_p)\text{-30}$  mit einer Lösung von Zink(II)triflat (jeweils in *N,N*-Dimethylformamid) in einem 1:1-Verhältnis entstand in kürzester Zeit eine leicht grünlich-gelbe Lösung. Ein geringer Teil der Komplexlösung wurde entnommen und ESI-massenspektrometrisch untersucht. Es stellte sich heraus, dass hauptsächlich 3:3-Aggregate mit verschiedener Anzahl an Triflatanionen zu sehen sind. Bis auf den einfach positiv geladenen Komplex sind alle  $\{[\text{Zn}_3\{(R_p)\text{-30}\}_3](\text{OTf})_n\}^{(6-n)+}$ -Aggregate zu sehen. Neben den 3:3-Aggregaten wurde auch ein kleines Signal identifiziert, welches einem 4:4-Aggregat bei  $m/z = 572,45$   $\{[\text{Zn}_4\{(R_p)\text{-30}\}_4](\text{OTf})_2\}^{6+}$  zugeordnet werden konnte. Um zu sehen, ob diese Spezies auch in Lösung zu sehen ist, wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 119).

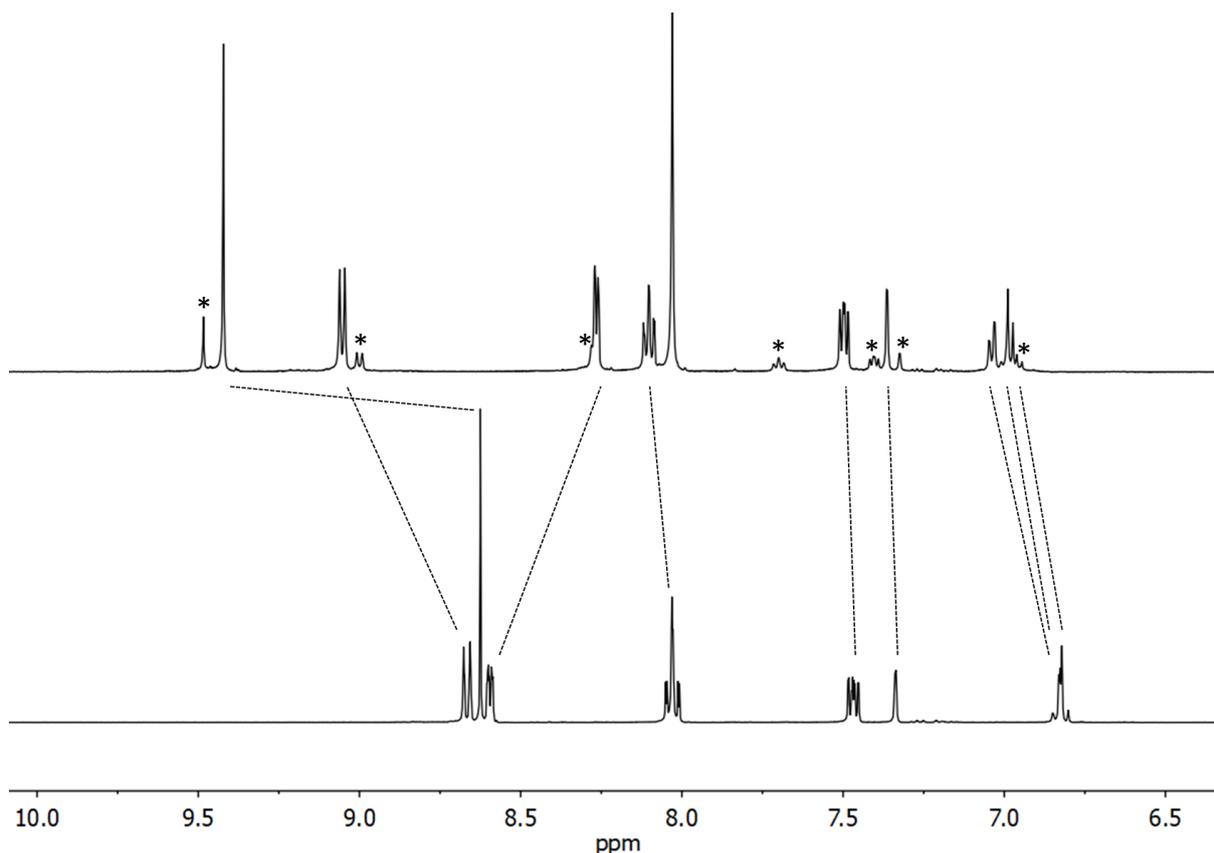


Abbildung 119: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz, beide in DMF-d<sub>7</sub>. Oben: 1:1-Mischung von (R<sub>p</sub>)-30 und Zn(OTf)<sub>2</sub>, unten: Ligand (R<sub>p</sub>)-30. Die Signale der 4:4-Aggregate sind mit „\*“ gekennzeichnet.

Tatsächlich ist neben der Hauptspezies ein Signalsatz mit geringerer Intensität in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu erkennen. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei diesem um das in den ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen gefundenen 4:4-Aggregat handelt. Der Größenunterschied des berechneten 3:3-Aggregates (23,6 und 25,6 Å, Tiefe: 11,4 Å) und des 4:4-Aggregates (33,2 und 24,7 Å, Diagonale: 35,3 Å, Tiefe: 11,4 Å) liegt bei circa 5 Å und sollte mittels <sup>1</sup>H-DOSY-Spektren aufgelöst werden können. Die Messung und Auswertung der <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektren ergab für die Hauptspezies einen Diffusionskoeffizienten von  $D = 1,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (32,0 Å) und für die Nebenspezies einen Diffusionskoeffizienten von  $D = 1,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (37,6 Å). Die gemessenen Werte sind beide etwas höher als die berechneten Werte, jedoch zeigt sich, dass der erwartete Unterschied der beiden Spezies von circa 5 Å sehr gut mit den erhaltenen Werten übereinstimmt. Das bestätigt die Annahme, dass es sich bei der Hauptspezies um das anvisierte 3:3-Aggregat handelt und die Nebenspezies dem 4:4-Aggregat entspricht. Anhand der nicht überlagerten Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums kann das Integralverhältnis der beiden Spezies ermittelt werden. Der 4:4-Komplexes liegt gegenüber dem 3:3-Komplex im Verhältnis 1:5 vor. Beide scheinen diastereoselektiv gebildet worden zu sein.

Um festzustellen, ob der racemische Ligand das gleiche Aggregationsverhalten zeigt, wurden nun Komplexierungsexperimente mit diesem und Zinktriflat unter denselben Bedingungen durchgeführt. Auch hier zeigte eine ESI-massenspektrometrische Untersuchung, dass es hauptsächlich zur Ausbildung des 3:3-Aggregates gekommen ist. Neben den Signalen der 3:3-Aggregate mit einer verschiedenen Anzahl an Triflatanionen ist ein Signal bei  $m/z = 716,742$  einem 4:4-Aggregat mit  $\{[Zn_4\{(rac)\text{-30}\}_4](OTf)_3\}^{5+}$  zuzuordnen. Demnach kann auch hier gesagt werden, dass es sich bei dem 3:3-Aggregat um die Hauptspezies und bei dem 4:4-Aggregat um eine Nebenspezies handelt. Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigte dann aber, dass deutlich mehr Signale auftreten, als bei den Experimenten mit dem enantiomerenreinen Liganden. Dies ist nicht verwunderlich, da ein Satz nahezu unüberschaubarer Möglichkeiten an Diastereomeren gebildet werden kann. Anhand des Spektrenvergleiches der Mischung aus  $(rac)\text{-30}$  mit der Mischung aus  $(R_p)\text{-30}$  konnte ein Teil der Signale der Mischung dem homochiralen Aggregat zugeordnet werden (siehe Abbildung 120).

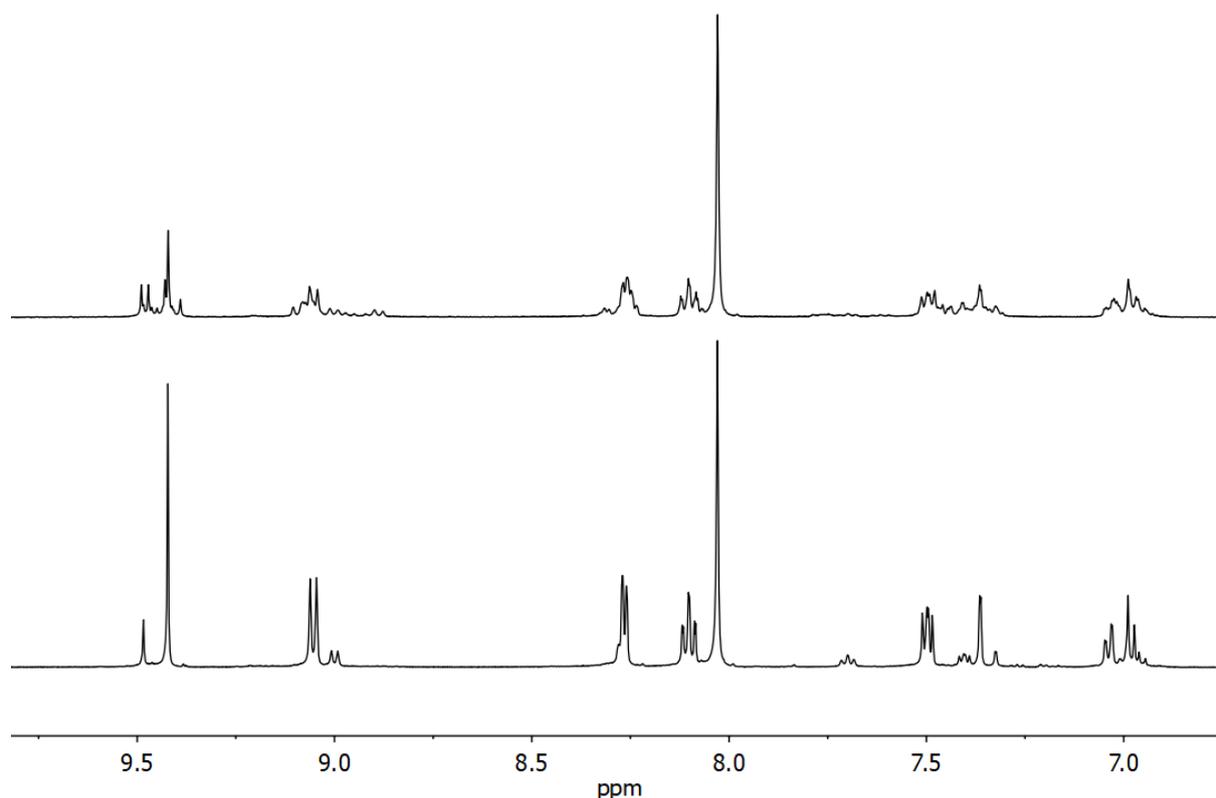


Abbildung 120: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bei 298 K in  $\text{DMF-d}_7$ . Oben: 1:1-Mischung von Ligand  $(rac)\text{-30}$  und  $\text{Zn(OTf)}_2$  (400 MHz). Unten: 1:1-Mischung von Ligand  $(R_p)\text{-30}$  und  $\text{Zn(OTf)}_2$  (499 MHz).

Am besten zeigt sich die Anzahl der Spezies anhand der Signale des Singulett der Terpyridineinheit im Tieffeld (siehe Abbildung 121). Hier wird ersichtlich, dass sowohl das Signal des homochiralen 3:3-Aggregates als auch das Signal des homochiralen

4:4-Aggregates mit einem Teil der Signale der Komplexlösung des racemischen Liganden übereinstimmt (mit „\*“ gekennzeichnet). Zusätzlich können weitere Signale möglicher Diastereomere ausgemacht werden, die nicht weiter zugeordnet werden konnten. Die Konzentration einiger Aggregate ist zu gering, um in der  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spur sichtbar zu sein. Der Diffusionskoeffizient  $D = 1,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  ( $31,9 \text{ \AA}$ ) der intensivsten Signale der 3:3-Spezies passt sehr gut zu der berechneten Größe des enantiomerenreinen Komplexes.

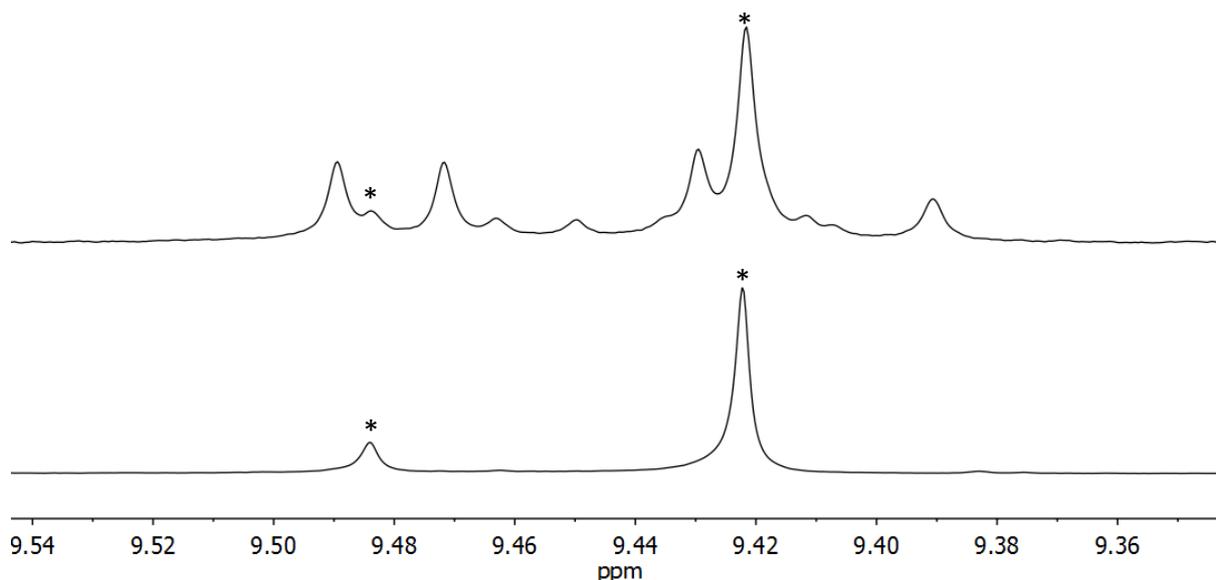


Abbildung 121: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K in  $\text{DMF-d}_7$ . Oben: 1:1-Mischung von Ligand (*rac*)-**30** und  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  (400 MHz), unten: 1:1-Mischung von Ligand (*R<sub>p</sub>*)-**30** und  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  (499 MHz). Die mit „\*“ gekennzeichneten Signale sind den homochiralen 3:3- und 4:4-Aggregaten zuzuordnen.

Die Bildung einer Mischung aus 3:3- und 4:4-Aggregaten ist insoweit interessant, dass beim Einsatz von *ortho*-substituierten Benzol nur 3:3-Aggregate gefunden wurden.<sup>[71]</sup> Allerdings wurde hier Zinktetrafluoroborat eingesetzt. Um einen möglichen Anioneneffekt auf die Ausbildung der Aggregatgröße zu untersuchen, wurden neben dem bereits verwendeten Zinktriflat auch Zinktetrafluoroborat, Zinktriflimid und Zinktriflimid mit nachträglichem Austausch des Anions durch Hexafluorophosphat eingesetzt. Im Fall des Zinktetrafluoroborats entstand wie auch beim Zinktriflat hauptsächlich das 3:3-Aggregat; durch ESI-massenspektrometrische Untersuchungen der Komplexlösung war aber ebenfalls ein 4:4-Aggregat bei  $m/z = 1190,302$   $\{[\text{Zn}_4\{(\text{rac})\text{-}\mathbf{30}\}_4](\text{BF}_4)_5\}^{3+}$  zu sehen (siehe Abbildung 122). Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ähnelt dem des Zinktriflats sehr. Um auch ein etwas größeres Anion zu untersuchen, wurde das Komplexierungsverhalten von Zinktriflimid mit dem Liganden (*rac*)-**30** in Dichlormethan untersucht. Die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen der Komplexlösung zeigten, dass sich ein 3:3-Aggregat gebildet hatte, allerdings befanden sich noch viele Signale im Spektrum, die nicht zugeordnet werden

konnten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komplexlösung zeigte sehr viele Signale, unter anderem auch den unkomplexierten Liganden. Beide Ergebnisse sprechen daher eher für eine Mischung aus einem 3:3-Aggregat und weiteren Spezies. Diese Komplexlösung wurde mit Ammoniumhexafluorophosphat versetzt, der ausgefallene Feststoff in Acetonitril aufgenommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Es zeigte sich, dass das 4:4-Aggregat deutlich zugenommen hat. Allerdings lag auch hier immer noch eine Mischung der beiden Aggregate vor. Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte einen deutlichen Zuwachs der Signale für ein 4:4-Aggregat (nicht dargestellt). Das Anion hat demnach einen gewissen Einfluss auf die Bildung der Aggregate. Die stufenförmige Struktur sowie die Anpassungsfähigkeit des [2.2]Paracyclophangerüsts, durch die mögliche Verdrehung der Phylenebenen zueinander, begünstigen demnach offensichtlich die Bildung des 4:4-Aggregates.

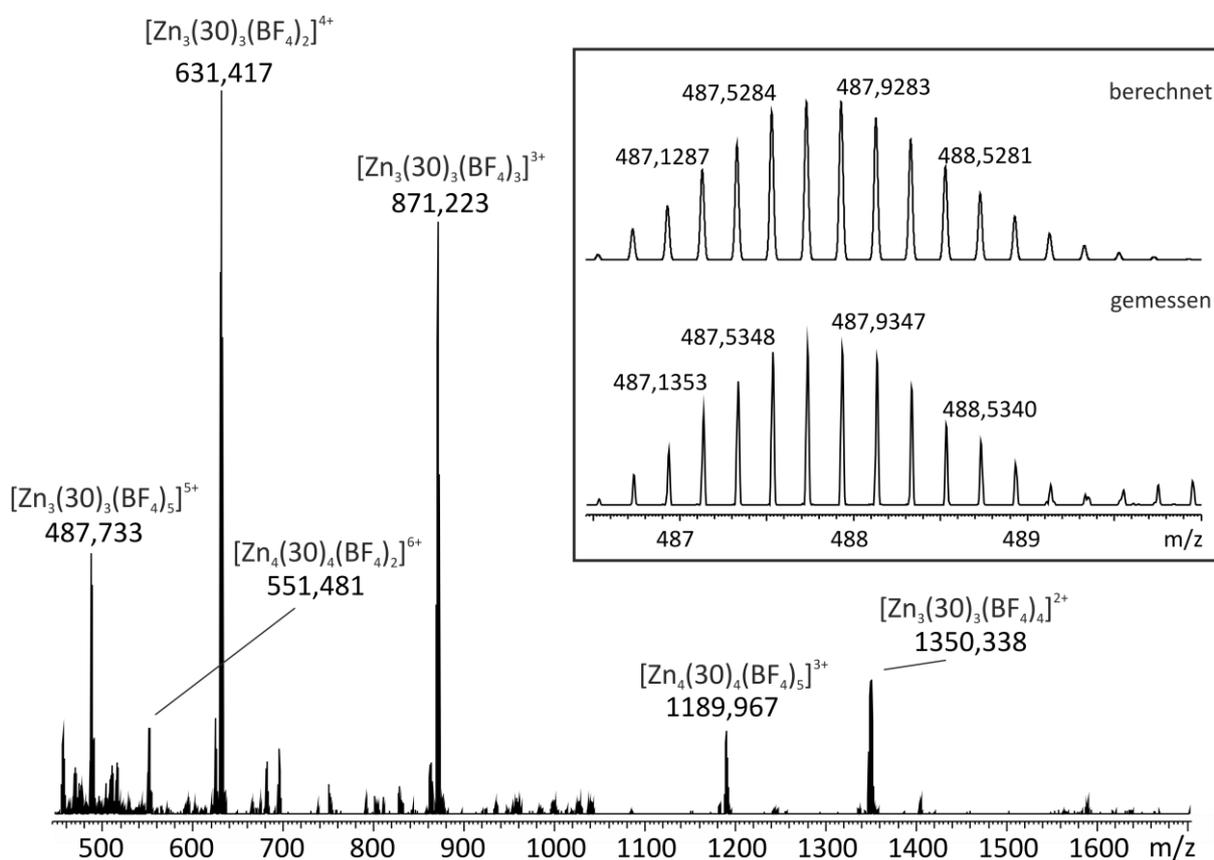


Abbildung 122: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus (*rac*)-30 und  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  in DMF.

### 3.5.2.2 Eisen(II)tetrafluoroborat mit Ligand 30

Wie schon erwähnt, können auch andere Metallsalze für Terpyridinkomplexe benutzt werden. Folglich sollte auch das Aggregationsverhalten gegenüber Eisen(II)tetrafluoroborat untersucht werden. Eine Lösung des enantiomerenreinen Ligand (*R<sub>p</sub>*)-30 und eine Lösung

von  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  (beide in *N,N*-Dimethylformamid) wurde in einem 1:1 Verhältnis gemischt. Die Komplexlösung färbte sich sofort dunkelviolett. Ein Teil dieser Lösung wurde entnommen und ESI-massenspektrometrisch untersucht. Auch hier zeigen sich Signale für 3:3-Aggregate mit verschiedener Anzahl an Anionen (siehe Abbildung 123). Bis auf den einfach positiv geladenen Komplex sind alle  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3(\text{BF}_4)_n]^{(6-n)+}$ -Aggregate zu sehen. Neben dieser Spezies sind erneut auch 4:4-Aggregate zu sehen. Hier treten zwei Signale bei  $m/z = 545,323$   $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4(\text{BF}_4)_2]^{6+}$  und  $m/z = 671,188$   $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4(\text{BF}_4)_3]^{5+}$  auf. Bei allen Signalen tauschen die Tetrafluoroboratanionen teilweise bis vollständig mit Nitratanionen aus. Bei einigen Signalen sogar mit Chloridanionen. Beide Anionen stammen wahrscheinlich aus früheren Messungen anderer Proben. Diese Signale sind in dem in Abbildung 123 dargestellten Massenspektrum der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

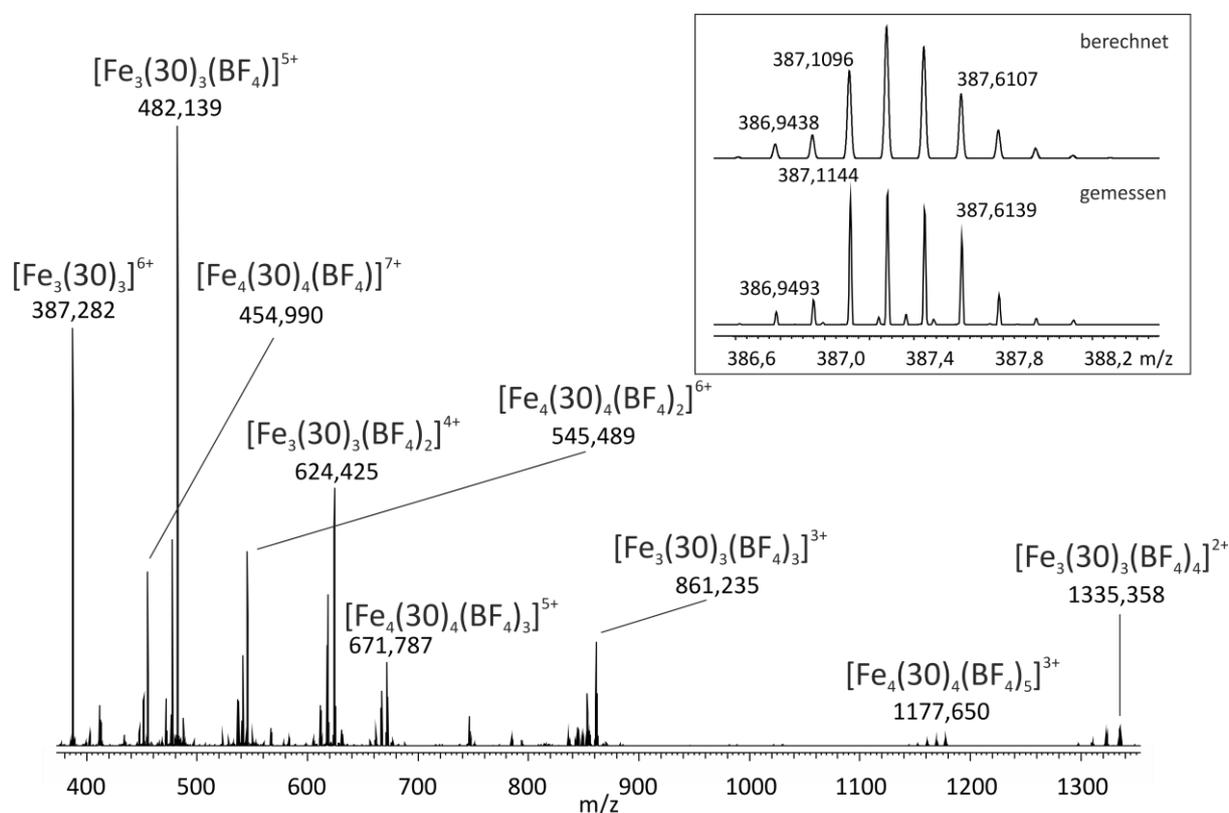


Abbildung 123: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus  $(\text{R}_p)\text{-30}$  und  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  in DMF.

Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des „freien“ Liganden  $(\text{R}_p)\text{-30}$  mit der Komplexlösung aus  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  und dem enantiomerenreinen Liganden  $(\text{R}_p)\text{-30}$  zeigt, dass die Komplexierung vollständig abgelaufen ist, da kein Signal des „freien“ Liganden mehr vorhanden ist (siehe Abbildung 124). Aber auch hier sind mehrere Spezies zu erkennen. Das Singulett der Terpyridineinheit spaltet in drei Singuletts auf, was auf weitere Stereoisomere schließen

lässt, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Es handelt sich um einen diamagnetischen Komplex, da alle Signale der Komplexe bis maximal 10 ppm zu finden sind.

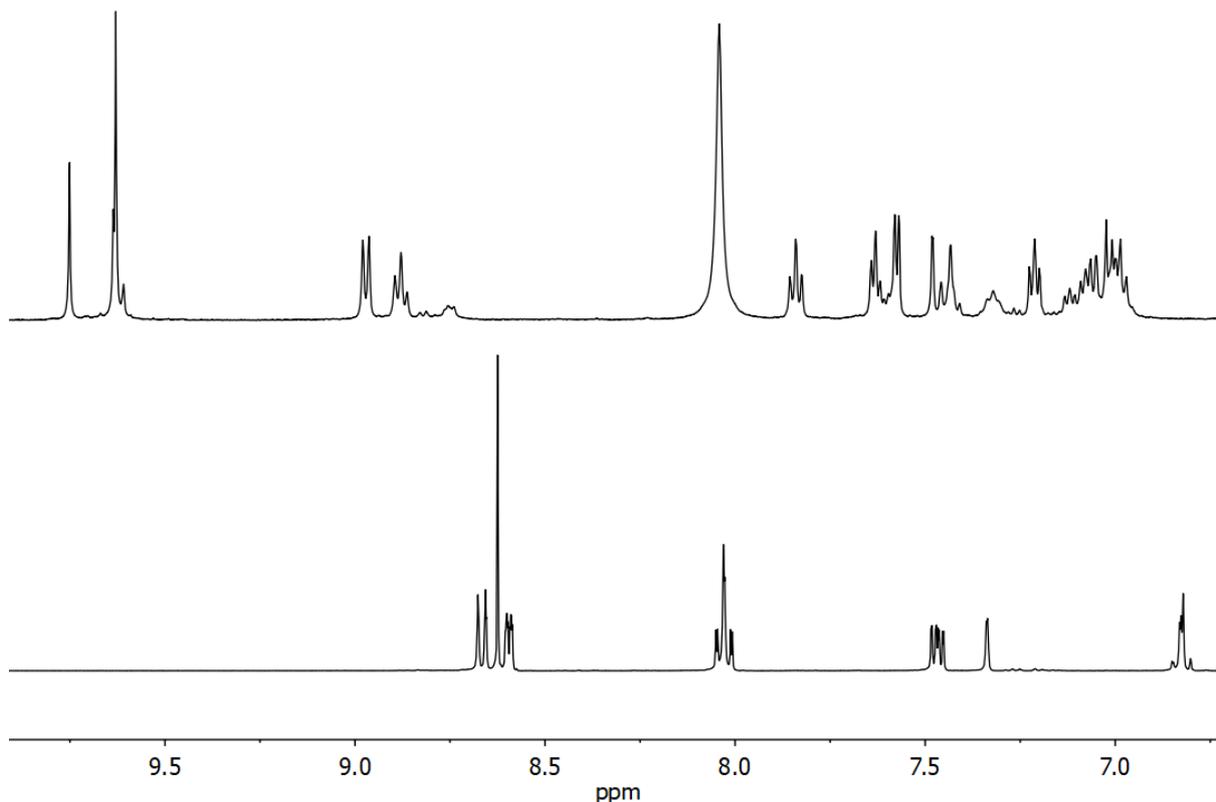


Abbildung 124: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in  $\text{DMF-d}_7$ . Oben: 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )-30 und  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , unten: Ligand ( $rac$ )-30.

Die  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren erlaubten es, aus einzelnen nicht überlagerten Signalen die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Für die Hauptspezies wurde ein Diffusionskoeffizient von  $D = 1,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (31,9 Å) und für die Nebenspezies ein Diffusionskoeffizient von  $D = 1,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (37,8 Å) gemessen (siehe Abbildung 125). Diese Werte sind beide ebenfalls etwas höher als die berechneten Werte, jedoch zeigt sich, dass diese sehr gut mit den gemessenen Werten der Zink-Komplexe übereinstimmen. Demnach kann auch hier in Lösung von einer Bildung von 3:3- und 4:4-Eisen-Aggregaten ausgegangen werden. Das Verhältnis zueinander hat sich jedoch verändert: die Integrale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums zeigen, dass es sich um ein Verhältnis von 3:3- zu 4:4-Aggregaten von 3:2 handelt und damit ein anderes Verhältnis zeigt als der Zink-Komplex (5:1). Die weiteren Signale konnten auf Grund des geringen Anteils nicht bestimmt werden; sie könnten jedoch zu anderen Stereoisomeren gehören. Da in früheren Fällen bei Eisen(II)komplexen eine deutlich langsamere Selbstaggregation beobachtet worden war, wurde die Komplexlösung noch einmal mehrere Tage auf 60 °C erwärmt und anschließend erneut NMR-spektroskopisch

untersucht.<sup>[225]</sup> Tatsächlich wurden dabei keine Veränderungen der Zusammensetzung beobachtet. Auch hier ist die Ausbildung der 4:4-Spezies durch die besonderen Eigenschaften des [2.2]Paracyclophanrückgrats im Gegensatz zum *ortho*-substituierten Benzol möglich.

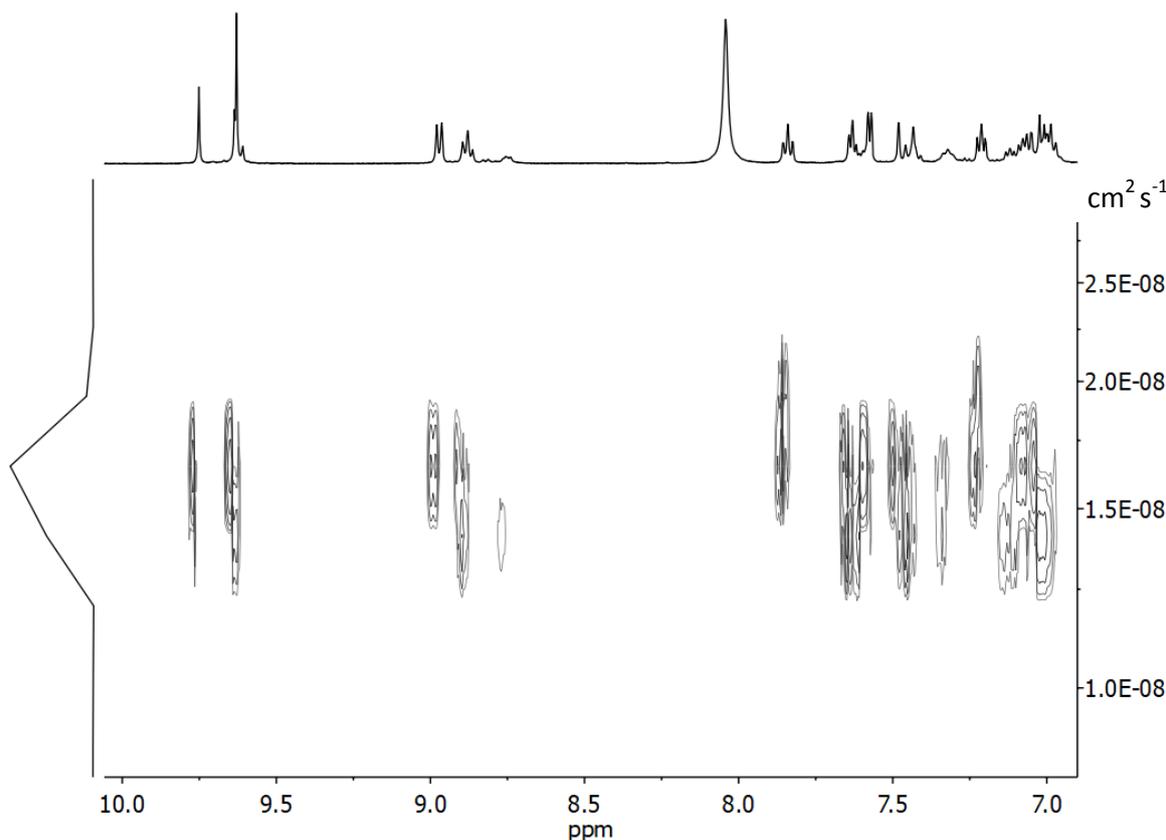


Abbildung 125: <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektrum der Komplexlösung von Ligand (*R<sub>p</sub>*)-**30** und Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in DMF-d<sub>7</sub>. Diffusionskoeffizient der Hauptspezies:  $D = 1,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung  $d = 31,9 \text{ \AA}$ .

### 3.5.2.3 Cadmium(II)nitrat mit Ligand **30**

Zuletzt sollte das Aggregationsverhalten von Ligand (*R<sub>p</sub>*)-**30** mit Cadmium(II)nitrat-tetrahydrat unter identischen Bedingungen wie für die beiden oben genannten Fälle mit Zink- und Eisensalzen untersucht werden. Auch hier erfolgte die Komplexierung in einer 1:1-Stöchiometrie in *N,N*-Dimethylformamid. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und ESI-massenspektrometrisch vermessen. Es zeigt sich, dass die Hauptspezies in diesem Fall 2:2-Aggregate sind (siehe Abbildung 127). Allerdings treten einige Zerfallsprodukte auf, die entweder eine 1:1-Stöchiometrie von Ligand zu Cadmium besitzen oder sogar in einem Verhältnis von 1:2 beziehungsweise 2:1 zueinander vorliegen. Ein sehr kleines Signal mit  $m/z = 1370,793$   $\{[\text{Cd}_3\{(\text{R}_p)\text{-}\mathbf{30}\}_3](\text{NO}_3)_4\}^{2+}$  lässt sich einer 3:3-Stöchiometrie

zuordnen. Um zu sehen, ob diese Spezies auch in Lösung vorhanden sind, wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen.

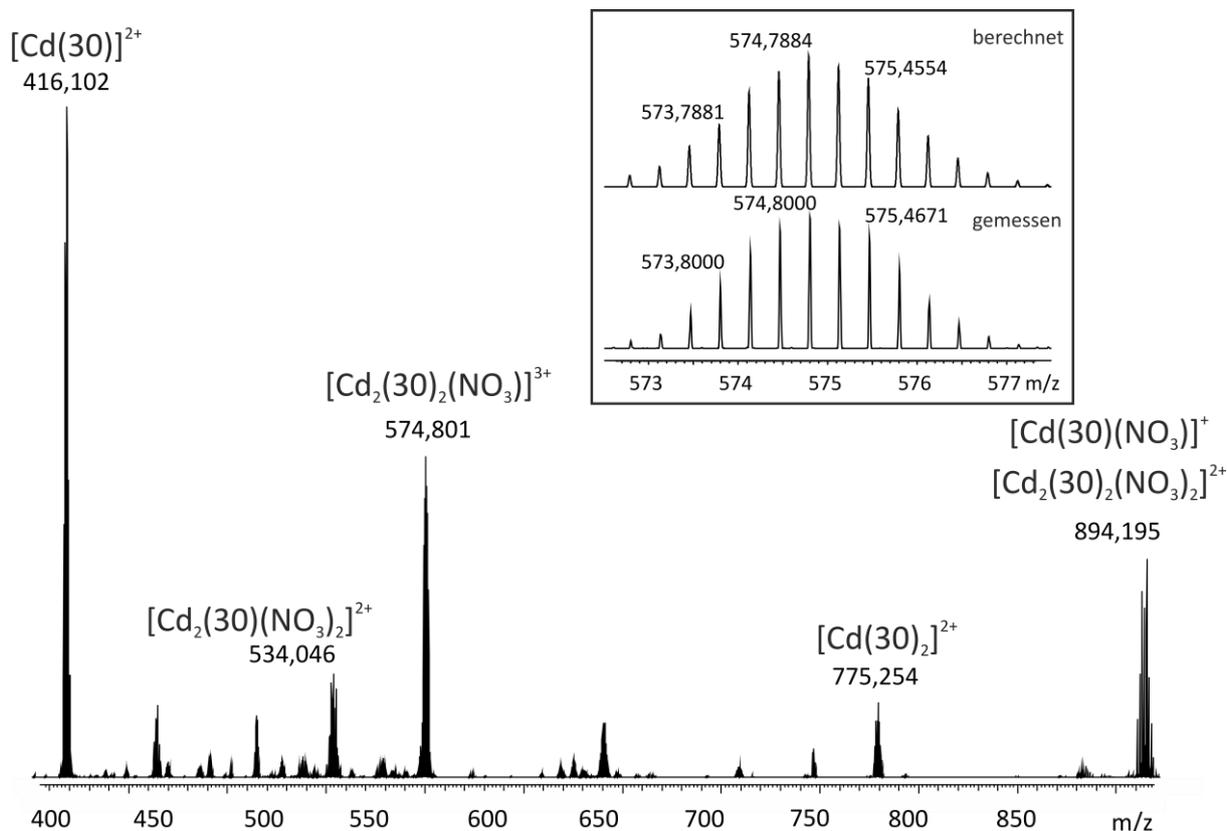


Abbildung 126: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus (*rac*)-30 und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  in DMF.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur einen Signalsatz, der allerdings teilweise sehr breite Signale aufweist (siehe Abbildung 127). Es kann daher nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, dass darunter keine Signale eines größeren Aggregates liegen. Der Vergleich der Protonensignale der Komplexlösung mit denen des „freien“ Liganden zeigt, dass es sich um eine vollständige Komplexierung handelt, da keine Signale des „freien“ Liganden mehr vorhanden sind. Die Signale der Protonen des [2.2]Paracyclophanrückgrats in *meta*- und *para*-Position zur Terpyridineinheit sind beide ins Tieffeld verschoben. Das Signal des Protons in *ortho*-Position zeigt nahezu keine Verschiebung. Die Signale der Protonen der Terpyridineinheiten zeigen alle eine Tieffeldverschiebung. Erst bei höheren Konzentrationen werden einige der Signale, die sehr breit sind, eindeutig identifizierbar, weshalb bei diesen Komplexansätzen eine höhere Konzentration verwendet wurde, als bei den vorher beschriebenen Komplexen (siehe Experimenteller Teil).

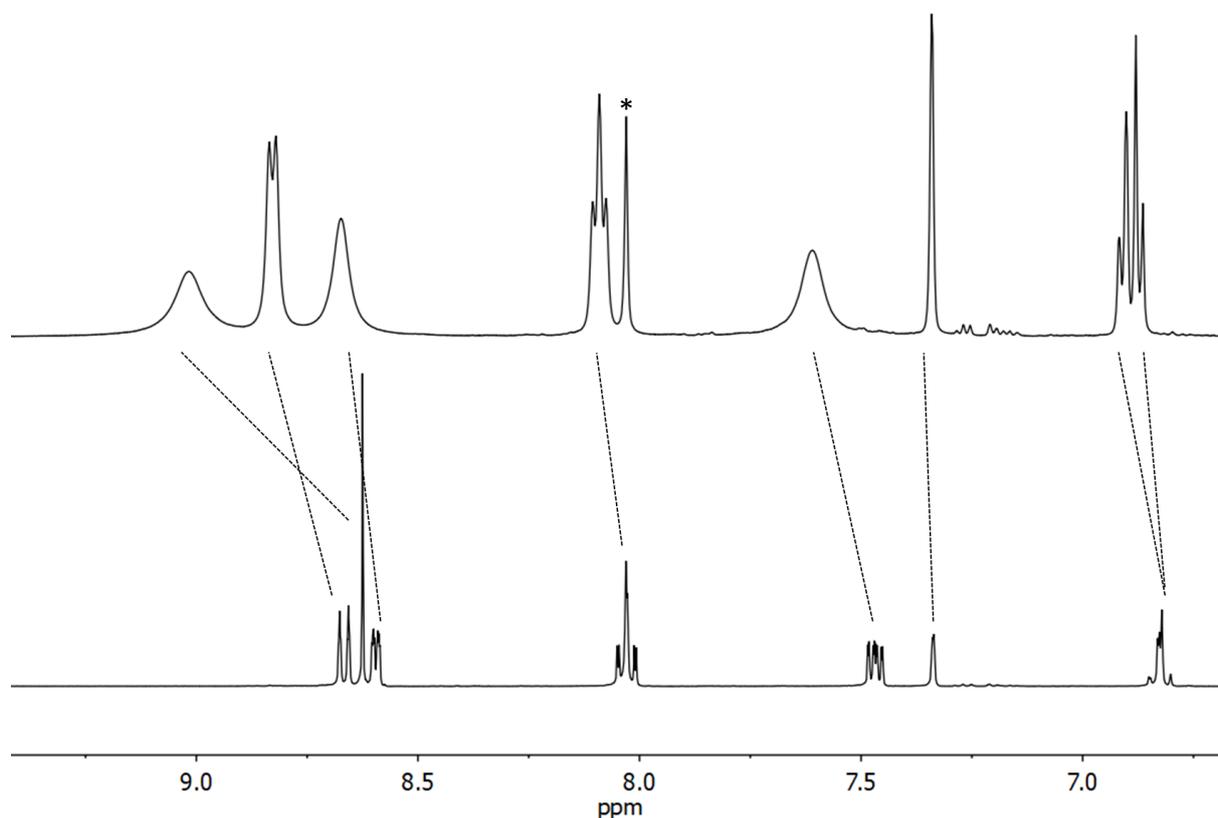


Abbildung 127: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 499 MHz in  $\text{DMF-d}_7$ . Oben: 1:1-Mischung von Ligand ( $R_p$ )-30 und  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , unten: Ligand ( $rac$ )-30. Das mit „\*“ gekennzeichnete Signal ist DMF zuzuordnen.

Die Messung und Auswertung der  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektren ergibt, dass nur eine zusammenhängende Spur für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale vorliegt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass nur eine Spezies einer Größe in Lösung vorliegt. Diese besitzt einen Diffusionskoeffizienten von  $D = 2,47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $22,6 \text{ \AA}$ ), der somit größer als die bisher erhaltenen Werte für die 3:3-Aggregate mit Zink und Eisen ist. Dies zeigt ebenfalls, dass es sich um ein kleineres Aggregat handeln muss. Die Durchmesser der berechneten Struktur ( $21,2$  und  $22,3 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 128) stimmen sehr gut mit dem gemessenen Wert überein. Die breiten Signale könnten durch ein schnelles Gleichgewicht von verschiedenen Stereoisomeren mit unterschiedlich konfigurierten Cadmium(II)-zentren hindeuten, die auf Grund eines schnellen Austauschs von Wassermolekülen als Liganden hervorgerufen werden. Die Bildung eines  $\text{M}_2\text{L}_2$ -Aggregates ist insoweit bemerkenswert, als dass der in der Literatur bekannte Ligand 1,2-Bis(2-(2':6',2''-terpyridin-4-yl)ethinyl)benzol mit Cadmium(II)-nitrat-tetrahydrat mit anschließendem Anionenaustausch durch Hexafluorophosphat selektiv 3:3-Aggregate bildet.<sup>[71,73]</sup> Auch hier könnte die Anpassungsfähigkeit und die Stufenform des [2.2]Paracyclophans eine Erklärung bieten.

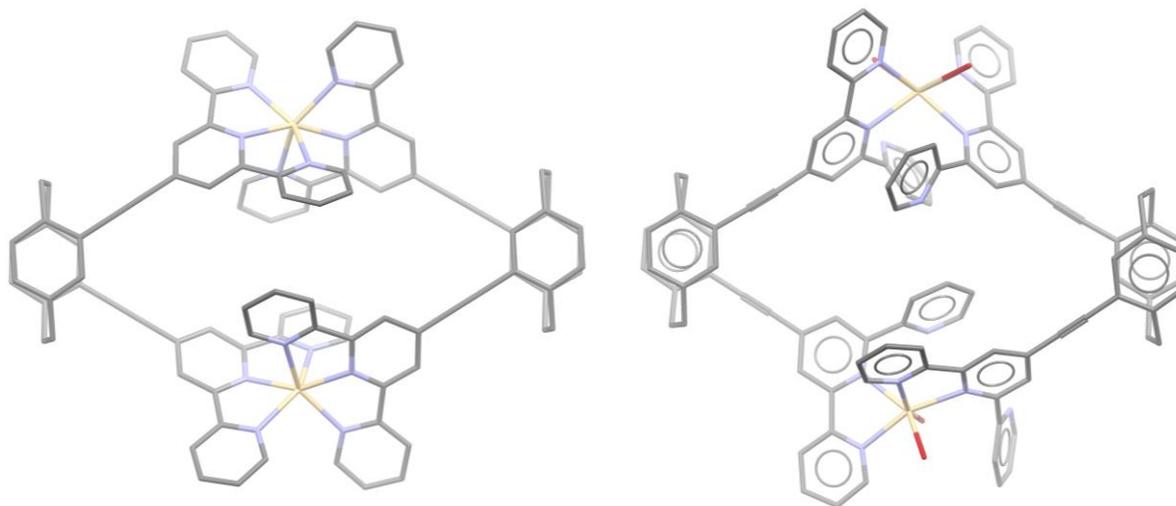


Abbildung 128: Links: xtb-minimierte Struktur des supramolekularen zweikernigen Aggregates  $[\Delta\Delta\text{-Cd}_2\{(R_p)\text{-30}\}_2]$ . Rechts: PM3-minimierte Struktur von  $[\Delta\Delta\text{-Cd}_2\{(R_p)\text{-30}\}_2]$  mit vier Wassermolekülen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, gelb – Cadmium, rot – Sauerstoff.

Der Einsatz von Zink(II) mit verschiedenen Anionen (Tetrafluoroborat, Triflimid, Hexafluorophosphat und Triflat) zeigte mit Ligand (*rac*)- und (*R<sub>p</sub>*)-**30** die Bildung von 3:3- und 4:4-Aggregaten, wobei letztere in geringerer Konzentration vorliegen. Die Aggregation verläuft diastereoselektiv. Hier könnten ECD-spektroskopische Untersuchungen Aufschluss über die Konfiguration des entstandenen Diastereomers liefern. Allerdings ist die Bestimmung von Diastereomeren im Vergleich zu Enantiomeren schwieriger. Im Falle des racemischen Liganden (*rac*)-**30** ist eine Vielzahl an verschiedenen Stereoisomeren denkbar. Beim Einsatz des racemischen Liganden wurde keine selektive Bildung eines einzelnen Stereoisomers erhalten. Die Komplexbildung von Ligand (*R<sub>p</sub>*)-**30** mit Eisen(II)tetrafluoroborat in einer 1:1-Stöchiometrie lieferte ebenfalls 3:3- und 4:4-Aggregate, wobei im Vergleich zu den Zink(II)-Komplexen der Anteil an 4:4-Aggregaten zugenommen hat. Cadmium(II)nitrat zeigte hingegen die selektive Bildung deutlich kleinerer 2:2-Aggregate mit breiten Signalen die wahrscheinlich auf Grund eines schnellen Gleichgewichts der verschiedenen Cadmium(II)-Konfigurationen entstehen. Die Bildung von 2:2-Aggregaten ist insoweit erstaunlich, als dass der achirale Verwandte von Ligand (*R<sub>p</sub>*)-**30** mit Benzol als Rückgrat mit Cadmium(II)- und Zink(II)salzen, 3:3-Aggregate bildet. Bisher wurden noch keine Untersuchungen des chiralen Selbstsortierungsprozesses des racemischen Liganden (*rac*)-**30** mit Eisen(II)- und Cadmium(II)salzen unternommen.

### 3.6 Heteroleptische metallomakrozyklische Aggregate mit zwei labilen Liganden

In diesem Kapitel sollen nun Aggregate mit zwei verschiedenen Liganden synthetisiert werden, in denen alle eingesetzten Komponenten im Sinne eines *social, integrative complete self-sortings* in einem einzigen Aggregat vereint wurden.

Hierzu eignet sich ein, in vorangegangenen Arbeiten von *Meyer-Eppler* beschriebenes, *trans*-Analogon zu den in Kapitel 3.3 vorgestellten *cis*-geschützten Palladium(II)ionen mit 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan (*Stang*) oder 1,2-Diaminethan (*Fujita*), welches einen weiteren Baustein für die *molecular library* darstellt.<sup>[152]</sup> Der in Abbildung 129 dargestellte *trans*-chelatisierende Ligand 4,12-Bis(2-(pyridin-2-yl)ethinyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)-**31** selbst besteht aus zwei Pyridineinheiten, die in der Literatur als besonders erfolgreiches und populäres Koordinationsmotiv in der supramolekularen Chemie etabliert sind.<sup>[171-176]</sup> Diese sind in *pseudo-ortho* Position mit dem [2.2]Paracyclophangerüst verknüpft, wodurch planare Chiralität generiert wird. Dieser Ligand wurde bezüglich seines Koordinationsverhaltens mit tetravalenten Palladium(II)ionen untersucht und bildet selektiv homochirale Pd{(R<sub>p</sub>)- beziehungsweise (S<sub>p</sub>)-**31**}<sub>2</sub>-Aggregate.<sup>[152]</sup> Das Design des Liganden erinnert an das in der Literatur bereits bekannte 1,2-Bis(2-(pyridin-2-yl)ethinyl)benzol, welches ebenfalls als *trans*-chelatisierender Ligand eingesetzt werden kann.<sup>[66,226]</sup> Das chirale Rückgrat bringt einen zusätzlichen interessanten Aspekt mit sich – es plaziert das Metallzentrum in einer stereochemisch definierten Umgebung und stellt eine Erweiterung des generellen Konzepts dar.

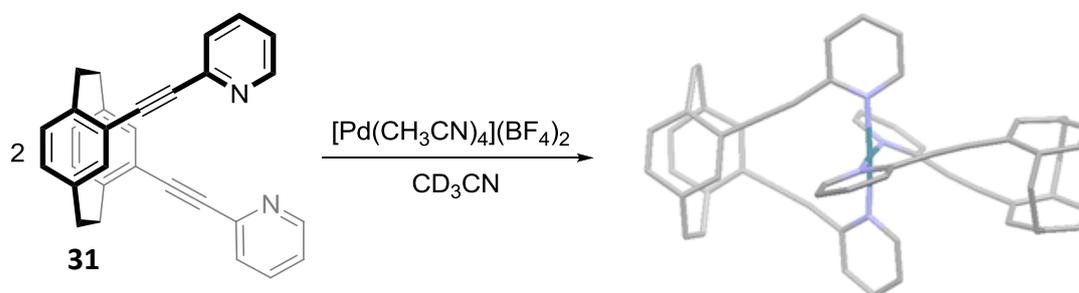
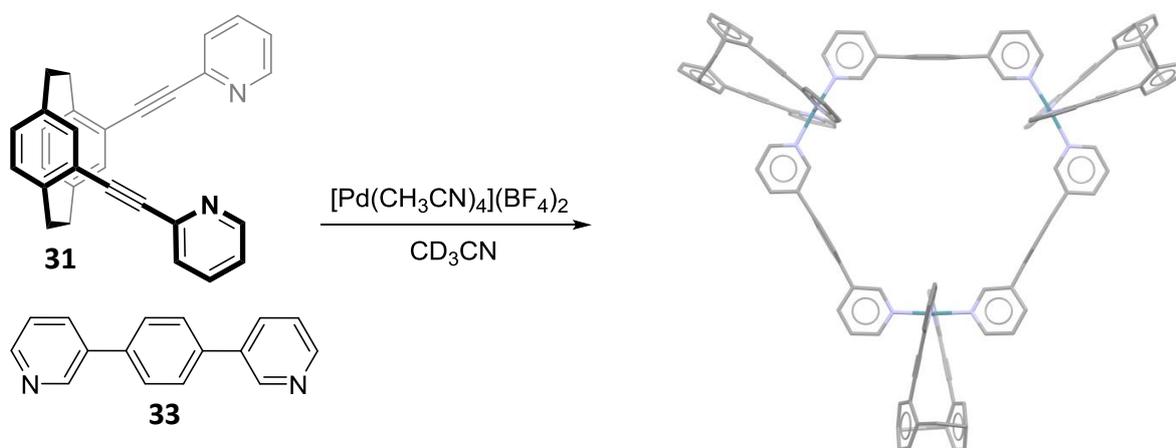


Abbildung 129: *Trans*-chelatisierender Ligand (R<sub>p</sub>)-**31** koordiniert an [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unter Ausbildung von Pd{(R<sub>p</sub>)-**31**}<sub>2</sub>, dargestellt als Kristallstruktur. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium.<sup>[152]</sup>

Generell eröffnet dieser *trans*-chelatisierende Ligand die Möglichkeit, nicht in *cis*-Position wie mit den etablierten sogenannten *Stang*- beziehungsweise *Fujita*-Palladium(II)-Ecken, sondern in *trans*-Position zwei weitere Liganden in linearer Anordnung an das Metallzentrum zu binden. Mittels starrer gewinkelter oder linearer Bis(pyridyl)-Liganden wie 1,2-Bis(2-(pyridin-4-yl)ethinyl)benzol **32** oder 1,4-Bis(pyridin-3-yl)benzol **33** sollten sich nach der *Maximal-Site-Occupancy-Regel*<sup>[58]</sup> im Sinne einer *social, integrative complete self-sortings* heteroleptische metallomakrozyklische Aggregate bilden können. In diesem Fall sollten sich alle eingesetzten Komponenten in einem einzigen Aggregat vereinen können, wie in Abbildung 130 für den verbrückenden Liganden **33** dargestellt. Das Prinzip der *Maximal-Site-Occupancy* wurde in zahlreichen homoleptischen Aggregaten verwendet, kann jedoch auch sehr hilfreich für die Bildung heteroleptischer Aggregate sein.<sup>[227]</sup> Die dafür verantwortlichen Selbstsortierungseffekte bilden die Grundlage einer selektiven Synthese komplexer funktioneller Aggregate aus mehreren kleineren Einzelbausteinen und weckten in den letzten Jahren großes Interesse.<sup>[117-118,34,72,228-231]</sup>



**Abbildung 130:** Synthese des metallomakrozyklischen 3:3:3-Aggregates  $[\text{Pd}_3\{(\text{S}_p)\text{-31}\}_3(\text{33})_3]$  mit dem verbrückenden Liganden **33** und ihre PM3-minimierte Struktur. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium.

Auch andere Liganden mit verschiedenen Bindungswinkeln sind denkbar, um die Größe der entstehenden metallomakrozyklischen Aggregate zu verändern. Bei der Bildung der anvisierten metallomakrozyklischen Aggregate ist es äußerst spannend zu entdecken, ob Veränderungen der Aggregate durch Variation der Start- und Reaktionsbedingungen möglich sind. Hier ist es denkbar, dass die Variation der äußeren Bedingungen hinsichtlich der Reihenfolge der Zusammengabe, der Wahl des Lösungsmittels, der Temperatur und Ähnlichem eine bedeutende Rolle im Verlauf des Selbstorganisationsprozesses spielen.

Gegebenenfalls kann der Einfluss dieser Effekte Aufschluss über die Kinetik und Thermodynamik des Prozesses geben. Neben der Verwendung von unterschiedlichen verbrückenden Liganden zum Aufbau von metallomakrozyklischen Aggregaten aus mehr als zwei Komponenten bietet es sich auch an, den Einfluss von verschiedenen Metallionen, zum Beispiel Platin(II)ionen, zu untersuchen.

### 3.6.1 Synthese der Liganden **31**, **32** und **33**

Die Synthese des *trans*-chelatisierenden Liganden (*rac*)-, (*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**31** erfolgte nach der von *Meyer-Eppler* beschriebenen Vorschrift.<sup>[152]</sup> Der vorgestellte verbrückende Ligand **32** wurde nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift dargestellt.<sup>[69-70]</sup> Die Synthese des literaturbekannten verbrückenden Liganden **33**<sup>[68]</sup> erfolgte durch Verwendung einer alternativen Syntheseroute mit einer deutlich besseren Ausbeute von 71 % statt 56 % (siehe Abbildung 131).

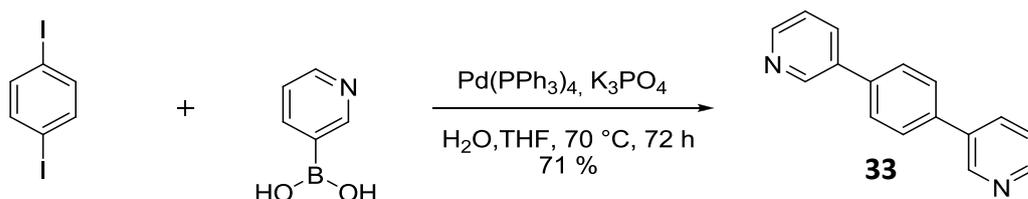


Abbildung 131: Neue Syntheseroute des literaturbekannten verbrückenden Liganden **33**<sup>[68]</sup>.

### 3.6.2 Erste Komplexierungsversuche

Eine erste Möglichkeit der Herstellung solcher metallomakrozyklischen Aggregate wie in Abbildung 130 ist, den enantiomerenreinen Liganden (*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**31** mit einem passenden verbrückenden Liganden direkt in einer 1:1:1-Stöchiometrie mit dem Palladiumsalz [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Acetonitril umzusetzen. Dabei bildeten sich zwar sofort Komplexe, diese sind jedoch nur die in den vorausgegangenen Studien mit den Einzelliganden beobachteten 2:1-Aggregate Pd{(*R<sub>p</sub>*)- beziehungsweise (*S<sub>p</sub>*)-**31**}<sub>2</sub> und ein Pd<sub>n</sub>(**32**)<sub>2n</sub> Komplex mit n = 3 oder 4 (siehe Abbildung 132). Hierbei spielen weder Veränderungen der Temperatur, noch die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten eine Rolle bei der Aggregation. Entropisch betrachtet ist die Ausbildung der Homomere begünstigt, weshalb die Ausbildung des 3:3:3-Aggregates vermutlich nur aus enthalpischer Sicht denkbar ist. In Abbildung 132 ist eine mögliche Umwandlung der homomeren Komplexe zu dem gewünschten heteromeren 3:3:3-Aggregat gezeigt. Hieraus wird ersichtlich, dass im Falle der

Ausbildung eines  $M_3L_6$ -Komplexes ein Verhältnis von 4:2 und bei einem  $M_4L_8$ -Komplex von 15:8 (Homomere:Heteromer) zu erwarten ist.

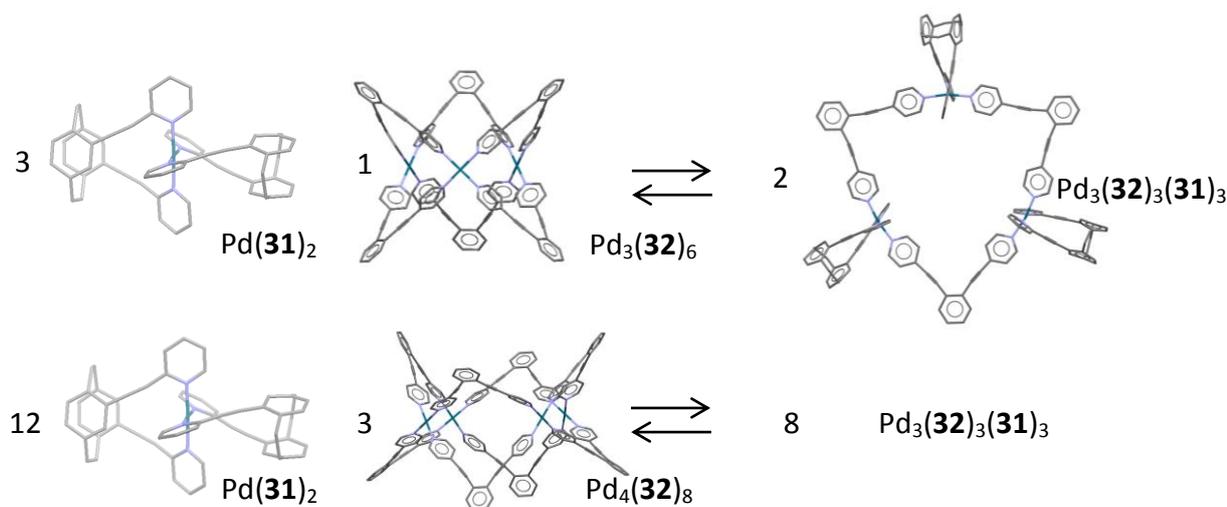


Abbildung 132: Schematische Darstellung der verschiedenen Aggregate einer 1:1:1-Mischung von  $(R_p)$ -31, 32 und  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ . Es entsteht  $Pd\{(R_p)\text{-}31\}_2$  (als Kristallstruktur abgebildet) und eine Mischung aus  $Pd_3(32)_6$  und  $Pd_4(32)_8$  (PM3-minimierte Strukturen). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium.

Diese quantitative Aufstellung der Entropie anhand der Anzahl der Aggregate ist natürlich nur ein Ausschnitt der Einflüsse, da unter anderem auch Flexibilität und Symmetrie eine entscheidende Rolle spielen können. Die Ausbildung der  $Pd(31)_2$  Spezies ist stark präferiert und gilt es zu verhindern. Eine mögliche Idee könnte die Präorganisation des *trans*-chelatisierenden Liganden sein, da es sich auch bei den bereits vorgestellten *Fujita*- und *Stang*-Palladium(II)-einheiten um vorgefertigte Palladium(II)-Ionen handelt. Dies stellt jedoch keine Änderung aus entropischer Sicht dar.

### 3.6.3 Präorganisation des Liganden 31 mit $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$

Das verwendete Palladiumsalz  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$  besitzt sehr schwach koordinierende Acetonitrilliganden, die zügig durch Pyridinliganden ausgetauscht werden und mit Hilfe der *Maximal-Site-Occupancy* Regel zu einem 2:1-Komplex aggregieren können. Um nun einen *trans*-chelatisierenden Pd(II)-Komplex mit zwei freien Koordinationsstellen herzustellen, sind mehrere Ansätze denkbar, die auch schon bei den *cis*-chelatisierenden Pd(II)-Komplexen Anwendung fanden. Zum einen eine simple 1:1-Stöchiometrie von Ligand zu Palladium(II)salz, welche jedoch der *Maximal-Site-Occupancy* Regel widerspricht, da es sich hier um eine frustrierte, nicht abgeschlossene Metallkoordination handelt. Zum anderen, wie schon in der Arbeit von *Meyer-Eppler* beschrieben, kann das schwach koordinierende

Tetrafluoroboratanion gegen das stark koordinierende Chlorid substituiert werden, welches sich nicht durch Nitril- oder Pyridinliganden verdrängen lässt (siehe Abbildung 133). Der so erhaltene Komplex ist sehr stabil und kann mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden und ist für weitere Komplezierungen weitestgehend inert.<sup>[63]</sup> Um diese wieder möglich zu machen, müssen die Chloridliganden durch schwächer koordinierende Anionen ersetzt werden, was zum Beispiel durch Zugabe von Silbertriflat oder Silbertetrafluoroborat zu dem *in situ* aktiven Komplex führen könnte.

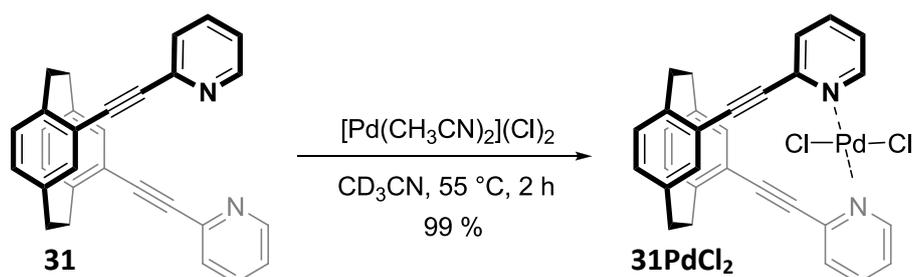


Abbildung 133: Darstellung des literaturbekannten Palladium(II)-Chlorid-Komplexes  $\mathbf{31PdCl}_2$  mit Ligand ( $R_p$ )- $\mathbf{31}$ , abgebildet als Kristallstruktur.<sup>[63]</sup> Die Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium, grün – Chlor.

Im Folgenden wird der Ligand  $\mathbf{31}$  nur enantiomerenrein eingesetzt und wird als Ligand  $\mathbf{31}$  bezeichnet, ohne Kennzeichnung der Stereoinformation. Die Synthese des Palladium(II)-Chlorid-Komplexes  $\mathbf{31PdCl}_2$  verlief exzellent nach der beschriebene Vorschrift.<sup>[63]</sup> Die Abspaltung der Chloridliganden erwies sich als hartnäckig. Erst durch Zugabe von 24 Äquivalenten Silbertetrafluoroborat konnten diese vollständig als Silberchlorid gefällt werden, wie ESI-massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 134).

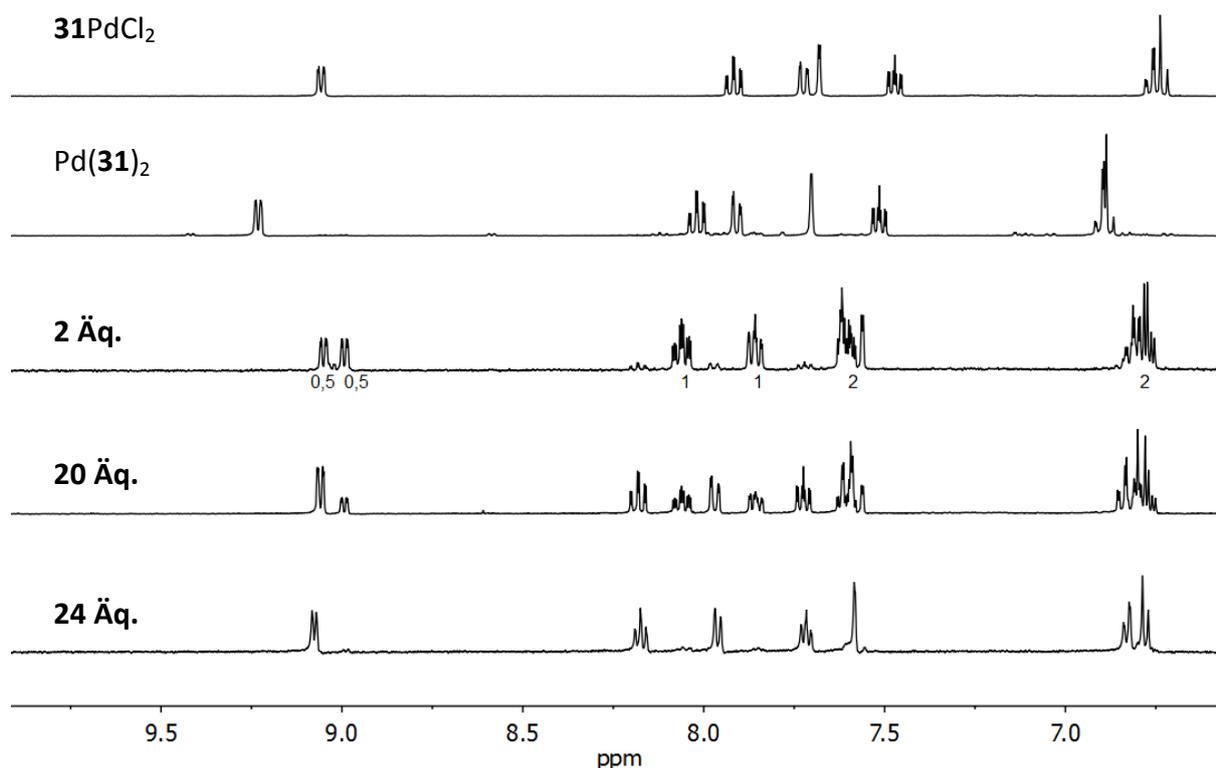


Abbildung 134: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 298 K, 400 MHz in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten:  $31\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ , Zugabe von 2 Äquivalenten Silber-tetrafluorborat pro  $31\text{PdCl}_2$ , Zugabe von 20 Äquivalenten Silber-tetrafluorborat pro  $31\text{PdCl}_2$  und Zugabe von 24 Äquivalenten Silber-tetrafluorborat pro  $31\text{PdCl}_2$ .

Das 1:1-Aggregat  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  stellte sich als stabiler heraus, als ursprünglich vermutet wurde; es reagierte auch nach längerer Zeit bei Raumtemperatur nicht zu dem 2:1-Aggregat und ausfallendem oder „freiem“ Palladium. Daher stellte sich nun die Frage, ob auch eine einfachere Methode existiert, um den gewünschten Komplex  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  herzustellen. Es wurde daher getestet, ob  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  mit Ligand  $\mathbf{31}$  in einer 1:1-Stöchiometrie in Acetonitril zu dem gewünschten 1:1-Aggregat reagiert. Um die Komplexbildung zu verifizieren, wurde ein Teil der NMR-Probelösung entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht (siehe Abbildung 135). Es bestätigt die Bildung eines 1:1-Komplexes und schließt darüber hinaus die Bildung des 2:1-Komplexes aus. Hier ist auch der zweifach positiv geladene Komplex bei  $m/z = 258,049$   $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  zu sehen, dessen Isotopenmuster sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt. Weitere Signale sind dem 1:1-Komplex mit verschiedenen Anionen ( $\text{H}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_2\text{H}^-$ ) zuzuordnen, die sich an das tetravalente Palladium anlagern und den 1:1-Komplex stabilisieren.

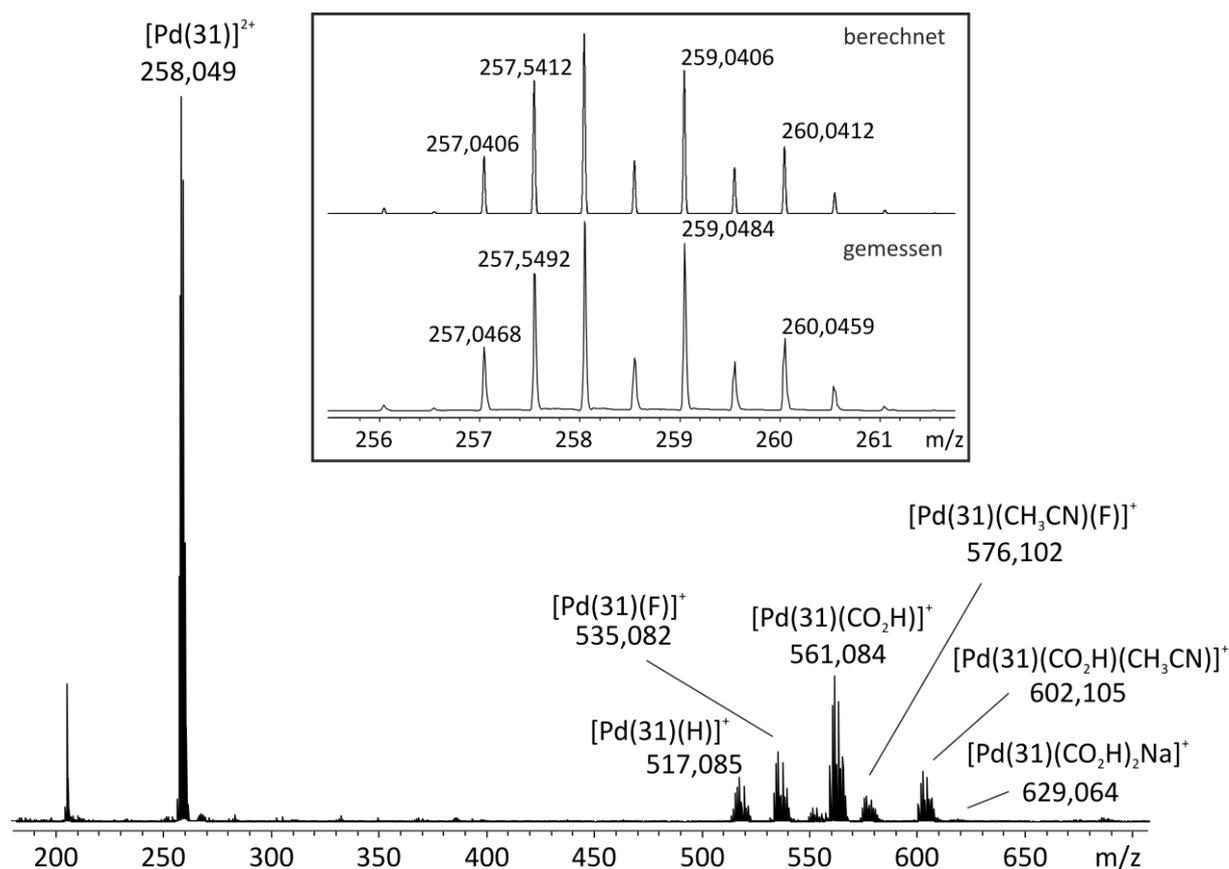


Abbildung 135: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus **31** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexlösung zeigte, dass nach zwei Stunden bei Raumtemperatur eine Komplexierung stattgefunden hatte, allerdings war eine Nebenspezies sichtbar, welche erneut einen doppelten Signalsatz zeigte und für eine weniger symmetrische Spezies sprach (zum Beispiel für nur eine einfache Koordination des Liganden mit nur einem Pyridin an das Palladium(II)salz). Es zeigte sich weder eine Übereinstimmung der Signale mit dem „freien“ Liganden **31** noch mit dem 2:1-Aggregat. Nach einem Tag bei Raumtemperatur verschwand diese Nebenspezies und der saubere 1:1-Komplex wurde erhalten. Demnach eignet sich diese Methode, um einen präorganisierten 1:1-Komplex herzustellen.

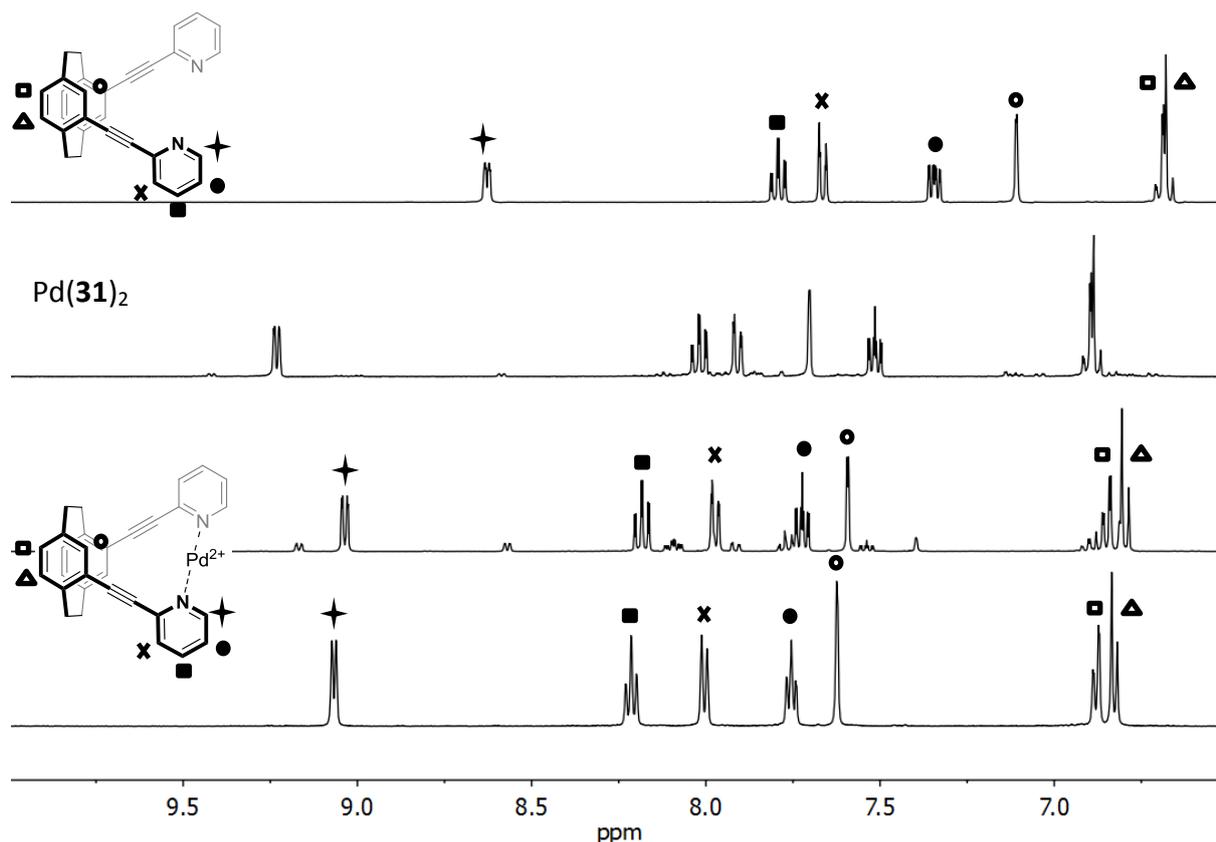


Abbildung 136: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei 298 K, 400 MHz in Acetonitril-d<sub>3</sub>. Von oben nach unten: Ligand 31, Pd(31)<sub>2</sub>, 1:1-Mischung von 31 und [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach 3 h bei 25 °C, 1:1-Mischung von Ligand 31 und [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach 24 h bei 25 °C.

Eine Abhängigkeit des Resultats von der Wahl des Lösungsmittels lässt sich aus einzelnen Signalen des ESI-Spektrums ableiten, da einige Signale auf der Bildung von Acetonitril-Addukten beruhen. Um die Lösungsmittelabhängigkeit zu überprüfen, wurde die Komplexbildung in anderen Lösungsmitteln durchgeführt. Theoretisch eignen sich Lösungsmittel, die analog zum vorher eingesetzten Acetonitril leicht kompetitiv sind, da hier eine erfolgreiche Komplexbildung beobachtet werden konnte. Erste Versuche wurden in Dimethylsulfoxid durchgeführt. ESI-Massenspektrometrische Untersuchungen der NMR-Probelösung bestätigten sowohl die Bildung eines 2:1-Aggregates als auch eines 1:1-Aggregates mit verschiedenen Gegenionen sowie Acetonitril als auch Dimethylsulfoxid als Addukt. Das Acetonitril-Addukt ist der Verdünnung der Probelösung mit Acetonitril aus methodischen Gründen geschuldet und wird zwingend für ein stabiles Spray benötigt. Wird eine 1:1-Mischung aus Dimethylsulfoxid und Acetonitril als Lösungsmittel für die Komplexbildung verwendet, wird ebenfalls das 2:1-Aggregat zu geringen Anteilen erhalten. Es stellte sich heraus, dass Dimethylsulfoxid die 1:1-Aggregation eher schwächt als unterstützt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass eine vollständige Komplexbildung

stattfindet; es waren jedoch auch hier mehrere Spezies zu erkennen. Der doppelte Signalsatz sprach zunächst erneut für eine unsymmetrische Spezies. Die Nebenspezies war allerdings deckungsgleich mit dem Spektrum des 2:1-Aggregates in Dimethylsulfoxid. Eine längere Reaktionszeit bei 65 °C führte zu keinerlei Veränderung des Spektrums, wodurch angenommen werden konnte, dass es sich um das thermodynamische Minimum handelt. Weitere Studien der Lösungsmittelabhängigkeit des Komplexbildungsprozesses wurden nicht durchgeführt. Die Möglichkeit, dass ein falsches Verhältnis von Ligand zu Palladium(II)salz verwendet wurde, konnte durch den Einsatz eines leichten Überschusses an Palladium(II)salz (1,1 Äq.) verhindert werden.

Um das Verhalten von Palladium(II)-Komplexen mit denen von Platin(II)salzen vergleichen zu können, sollte  $[\text{Pt}(\mathbf{31})](\text{Cl})_2$  und dessen *in situ* aktiver 1:1-Komplex hergestellt werden. Dies stellte sich als schwierig heraus, da sich in der Untersuchung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie weder eine Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{Cl})_2$  mit Ligand **31** in Aceton, Dichlormethan, noch in Essigsäureethylester oder Dimethylsulfoxid zeigte. Wahrscheinlich ist die Platin-Stickstoffbindung mit Acetonitril zu stark, um einen Austausch zu ermöglichen. Versuche mit Platin(II)chlorid in Dimethylsulfoxid zeigten ebenfalls keine Erfolge. Auch Versuche,  $\text{Pt}(\text{OTf})_2$  *in situ* in Dimethylsulfoxid beziehungsweise Aceton aus  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{Ag}(\text{OTf})$  zu generieren und mit dem Liganden **31** umzusetzen, scheiterten. Anstelle des gewünschten 1:1-Platin-Komplexes wurde der 1:1-Silber-Komplex hergestellt und vollständig charakterisiert. Auf diesen wird später in Kapitel 3.7.1 noch ausgiebig eingegangen und soll hier vorerst nicht weiter thematisiert werden.

### 3.6.4 Komplexierung mit Vororganisation eines Liganden

Mit der in Kapitel 3.6.3 gezeigten erfolgreichen simplen Vororganisation des Liganden **31** mit  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  zum 1:1-Palladiumkomplex  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  war es nun möglich, die Komplexierung verschiedener verbrückender Liganden zu testen. Die Reaktionsbedingungen der im Zuge dieser Untersuchungen durchgeführten Experimente wurden mehrfach variiert, um eventuell auftretende thermodynamische und kinetische Phänomene aufdecken zu können, die die Komplexbildung begünstigen oder behindern. Die ersten Experimente erfolgten durch oben gezeigte Präorganisation des *in situ* aktivierten *trans*-chelatisierenden Liganden **31** zu  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und anschließender Zugabe des verbrückenden Liganden **32** in

einer 1:1:1-Stöchiometrie (siehe Abbildung 137). Alle Experimente wurden in Acetonitril durchgeführt, da hier keine Nebenspezies im Verlauf der Präorganisation zu erwarten sind.

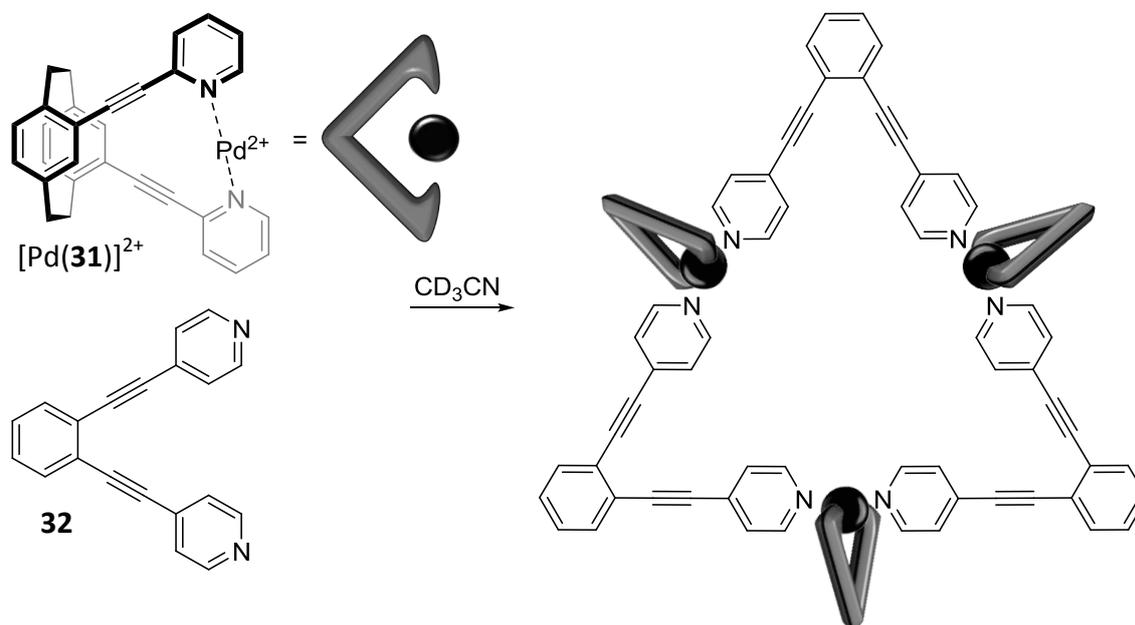


Abbildung 137: Synthese und graphische Darstellung eines metallomakrozyklischen Aggregates  $[\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{32})_3]$  mit dem präorganisierten *trans*-chelatisierenden Liganden  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und dem verbrückenden Liganden **32**. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, petrol – Palladium.

Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigt, dass keiner der Liganden unkomplexiert vorliegt (siehe Abbildung 138). Allerdings sind mehrere Spezies zu erkennen. Diese verändern sich mit der Zeit und Temperatur nicht. Auch die Art der Zugabe des verbrückenden Liganden ändert das resultierende Spektrum nicht. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Versuche aufgeführt.

Tabelle 3: Auflistung der verschiedenen Komplexierungsexperimente von  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  mit Ligand **32** in Acetonitril- $d_3$ .

Art der Zugabe	Temperatur [°C]	Dauer	zu beobachtende Spezies im $^1\text{H-NMR}$
gelöst	25	bis zu 5 d	$\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ , $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$ und $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$
gelöst	35	bis zu 5 d	$\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ , $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$ und $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$
gelöst	60	bis zu 5 d	$\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ , $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$ und $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$
Feststoff	60	bis zu 10 d	$\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ , $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$ und $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$

Nach ESI-massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen bildete sich statt des gewünschten metallomakrozyklischen Aggregates der 2:1-Komplex des Liganden **31** und eine Mischung aus dem  $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$  sowie dem  $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$  Aggregat des verbrückenden Liganden **32**, welche teilweise auch während der Aggregation von Ligand **32** alleine mit  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril beobachtet werden konnte.<sup>[69]</sup> Auch durch

Variation von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit konnte das gewünschte definierte metallomakrozyklische Aggregat nicht generiert werden. Es ist jedoch erstaunlich, dass sich Ligand **31** trotz Anwesenheit anderer Liganden im Sinne eines vollständigen *narcissistic self-sortings* zu dem Pd(**31**)<sub>2</sub> Aggregat orientiert und Ligand **32** vollständig zu Pd<sub>3</sub>(**32**)<sub>6</sub> und Pd<sub>4</sub>(**32**)<sub>8</sub> aggregiert.<sup>[69]</sup> Es ist anzumerken, dass die *Maximal-Site-Occupancy*-Regel sowohl auf ein mögliches metallomakrozyklisches Aggregat, als auch die beiden einzelnen Aggregate zutrifft und die Ausbildung eines metallomakrozyklischen Aggregates erschwert.

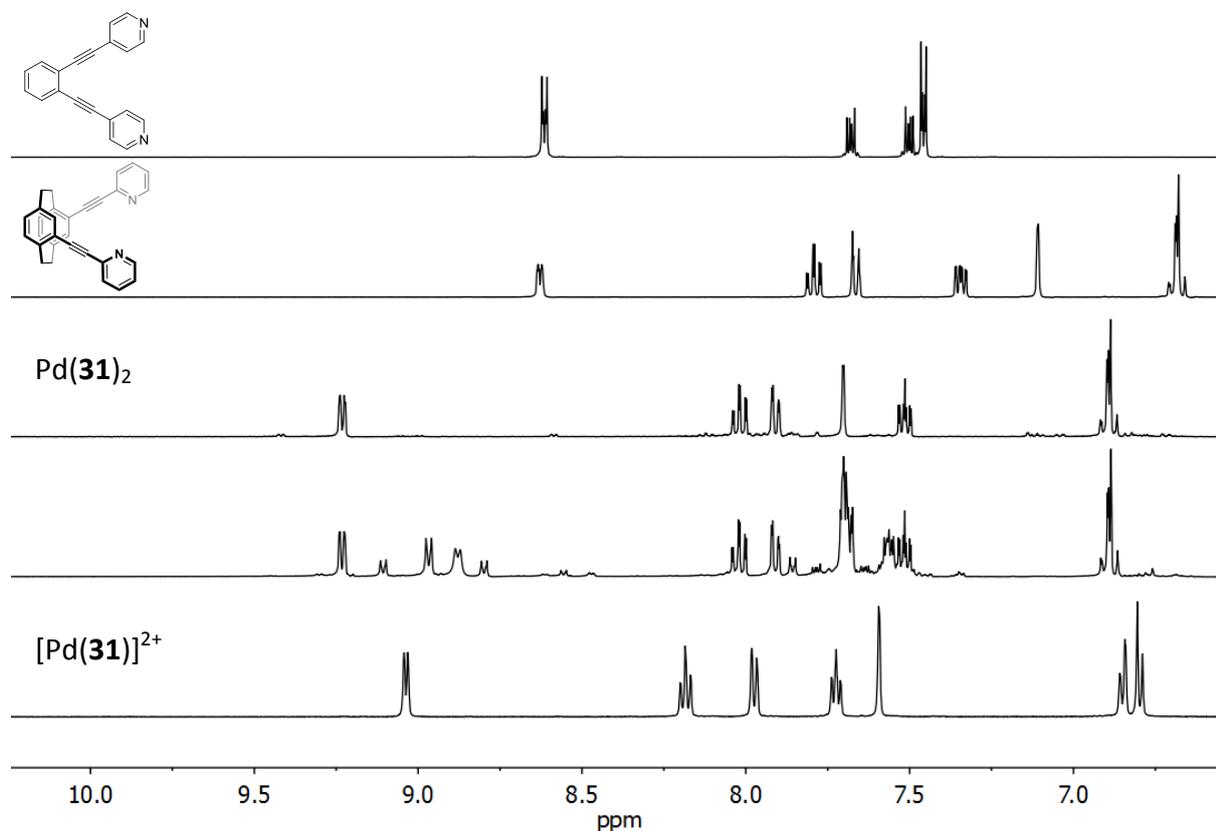


Abbildung 138: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei 298 K, 400 MHz in Acetonitril-d<sub>3</sub>. Von oben nach unten: Ligand **32**, Ligand **31**, Pd(**31**)<sub>2</sub>, 1:1-Mischung von [Pd(**31**)]<sup>2+</sup> und Ligand **32** nach 3 Tagen bei 25 °C, 1:1-Mischung von Ligand **31** und [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach 3 Tagen bei 25 °C (500 MHz).

Neben Ligand **32** wurden auch Experimente mit Ligand **33** durchgeführt. Dieser ist ebenfalls ein bidentater Bis(pyridyl)-Ligand. Der Unterschied besteht in der Größe des zu bildenden Ringes. Ligand **33** sollte auf Grund seiner Geometrie etwas kleinere Ringe bilden (siehe Abbildung 139). In der Literatur wurde mit einem ähnlichen Liganden ebenfalls ein metallomakrozyklisches Aggregat gebildet,<sup>[72]</sup> sodass dieser verbrückende Ligand äußerst vielversprechend erschien.

Auch hier erfolgten die ersten Experimente durch Präorganisation des *in situ* aktivierten *trans*-chelatisierenden Liganden **31** zu  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und anschließender Zugabe des verbrückenden Liganden **33**. Der verbrückende Ligand **33** wurde in Acetonitril gelöst und anschließend zu der präorganisierten Spezies  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  gegeben. Auch hier wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet: die Temperatur wurde von +60 °C bis –20 °C variiert und jeweils mit ihr die Reaktionsdauer von 10 Minuten bis zu 10 Tagen.

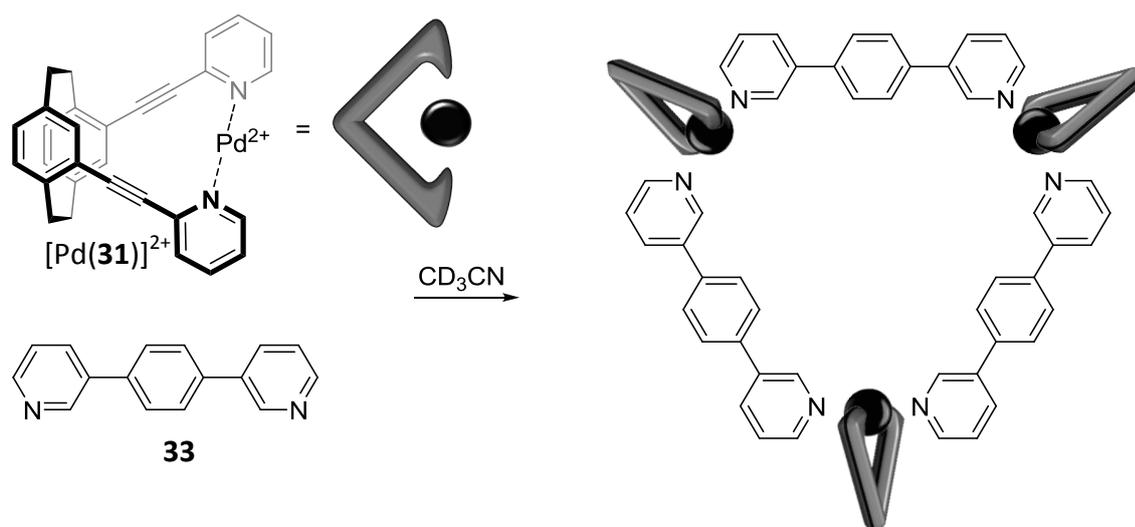


Abbildung 139: Synthese und graphische Darstellung eines metallomakrozyklischen Aggregates  $[\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{33})_3]$  mit dem präorganisierten *trans*-chelatisierenden Liganden **31** und dem verbrückenden Liganden **33**. Farbschema: Grau - Kohlenstoff, petrol – Palladium.

Dazu wurde jeweils ein Teil der Komplexlösung mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht (siehe Abbildung 140). Die Auswertung der Signale zeigte, dass es sich bei vielen Signalen um die gewünschten metallosupramolekularen 3:3:3-Aggregate mit unterschiedlicher Anzahl an Tetrafluoroboratanionen mit der Zusammensetzung  $\{[\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{33})_3](\text{BF}_4)_n\}^{6-n}$  ( $n = 2$  bis  $5$ ) handelte. Das Isotopenmuster des zweifach positiv geladenen Signals passt sehr gut zu dem berechneten Isotopenmuster. Zusätzlich ist das Signal des einkernigen Komplexes bei  $m/z = 463,135$   $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und ein Fragment des metallosupramolekularen Ringes bei

$m/z = 490,146$   $[\text{Pd}(\mathbf{31})_1(\mathbf{33})_2]^{2+}$  zu erkennen. Bei  $m/z = 1013,273$   $\{[\text{Pd}(\mathbf{31})_2](\text{BF}_4)\}^+$  ist der oben bereits vielfach beschriebene 2:1-Komplex und durch Vergrößerung des Spektrums der homoleptische Komplex des verbrückenden Ligandens bei  $m/z = 508,686$   $\{[\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8](\text{BF}_4)_3\}^{5+}$  zu identifizieren. Der Grund hierfür könnte sein, dass das Massenspektrum erst nach vier Tagen vermessen wurde. Erfolgt die Messung direkt nach Zusammengabe der Komponenten, sind die zwei Signale der homoleptischen Aggregate des *narcissistic self-sortings* nicht zu finden. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass das 3:3:3-Aggregat bei 25 °C nicht stabil ist. Um dies zu untersuchen, wurde die Komplexlösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um einen möglichen Einfluss der Temperatur auf die Bildung und den Zerfall zu untersuchen.

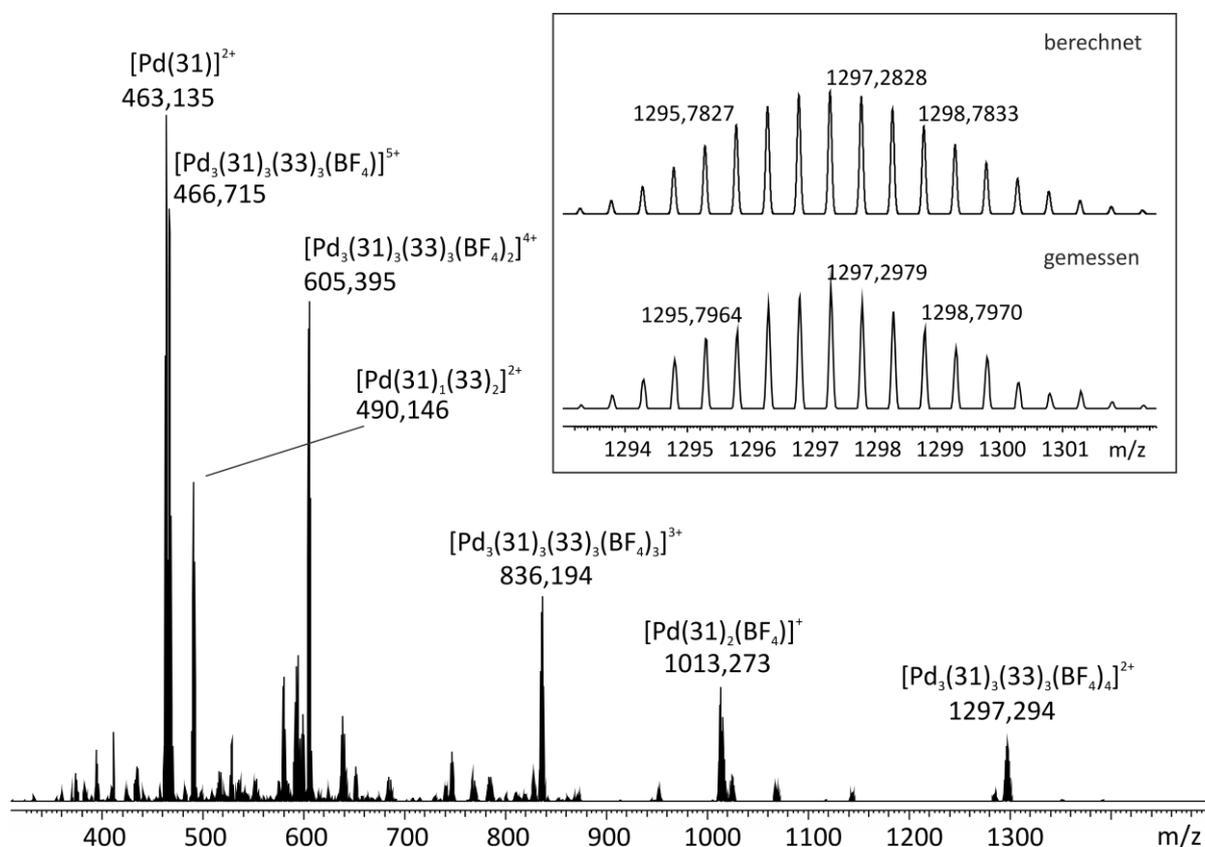


Abbildung 140: ESI-Massenspektrum (positiver Modus) einer 1:1-Mischung aus  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und Ligand **33** nach 10 Minuten bei 25 °C in Acetonitril.

Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des „freien“ Ligandens **31**, des 2:1-Aggregates und des 1:1-Aggregates des Ligandens **31** mit denen der unmittelbar vorher angesetzten 1:1-Mischung aus präorganisiertem Aggregat  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und dem verbrückenden Liganden **33** nach 10 Minuten bei 25 °C zeigte, dass es sich bei dem zuletzt genannten in Lösung gebildeten Aggregat um eine neue Spezies handelt (siehe Abbildung 141). Alle Signale sind verschoben und können anhand von 2D-Spektren zugeordnet werden.

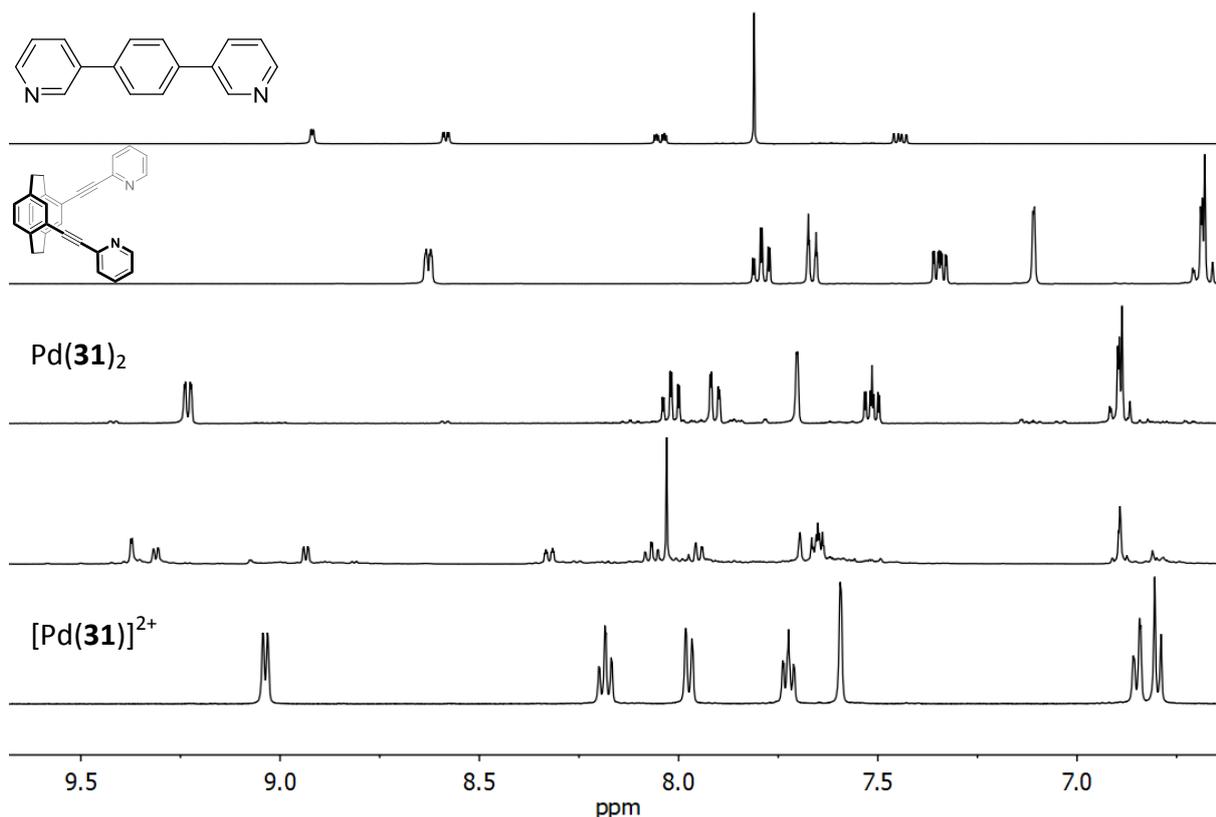


Abbildung 141: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bei 298 K, 400 MHz in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: Ligand 33, Ligand 31,  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ , 1:1-Mischung von  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und Ligand 33 nach 10 Minuten bei 25 °C (500 MHz), 1:1-Mischung von Ligand 31 und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach 3 Tagen bei 25 °C (500 MHz).

Die  $^1\text{H-DOSY}$ -Messung beweist, dass alle Signale zu einer zusammenhängenden Spezies gehören, die mit einem Diffusionskoeffizienten von  $D = 8,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  ( $13,7 \text{ \AA}$ ) deutlich größer ist als die einzelnen Liganden, jedoch auch kleiner als das berechnete 3:3:3-Aggregat (siehe Abbildung 142). Dieser Unterschied lässt sich jedoch durch die „Donutform“ des Aggregates mit dem relativ großen Hohlraum erklären.

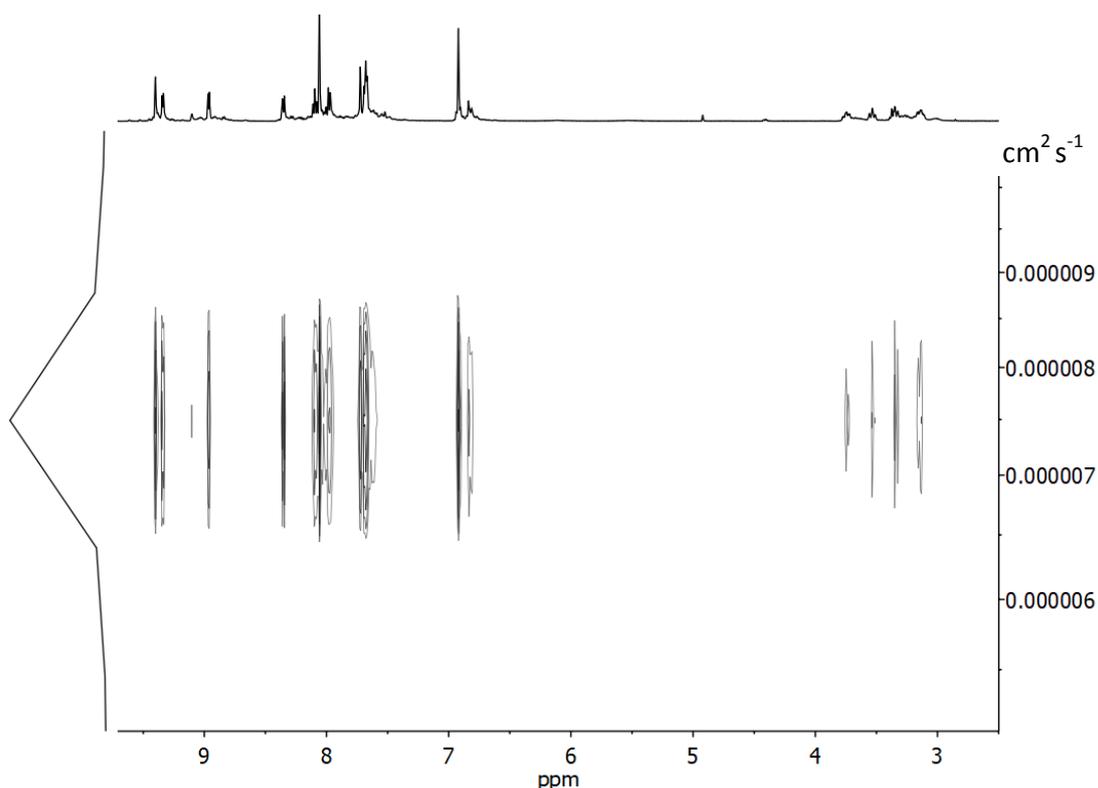


Abbildung 142:  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum der Komplexlösung einer 1:1-Mischung von  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und Ligand **33** nach 10 Minuten bei 25 °C in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Diffusionskoeffizient  $D = 8,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der Stokes-Einstein-Gleichung  $d = 13,7 \text{ \AA}$ .

Der Vergleich von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen direkt nach Zusammengabe, nach zehn Tagen bei 25 °C und nach drei Tagen bei 60 °C zeigte eindeutig die Umwandlung des 3:3:3-Aggregates in den  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$  Tetraeder<sup>[68]</sup> und das 2:1-Aggregat  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ .<sup>[63]</sup> Ein *narcissistic self-sorting* der Liganden **33** und **31** mit  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril kann also mittels hoher Temperaturen erreicht und stabilisiert werden (siehe Abbildung 143). Erneutes Abkühlen der Komplexlösung führte jedoch nicht zurück zu dem 3:3:3-Aggregat. Tiefe Temperaturen eignen sich jedoch zur Stabilisierung des 3:3:3-Aggregates. Durch Ansetzen des 3:3:3-Aggregates mit auf  $-20 \text{ °C}$  gekühlten Lösungen des Liganden **33** und des präorganisierten  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$ -Aggregates (bei tieferen Temperaturen war die Löslichkeit der Komponenten so gering, dass keine Lösungen mehr vorlagen) und anschließenden Tieftemperaturmessungen, die ein langsames Auftauen der Komplexlösung ermöglichten, zeigte sich, dass die Aggregation sehr schnell verläuft. Bis  $0 \text{ °C}$  sind noch andere Signale sichtbar, die nicht mehr zu den eingesetzten Komponenten passen und nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Komplexlösung des einmal entstandenen 3:3:3-Aggregates kann durch zügiges Abkühlen auf  $-20 \text{ °C}$  mehrere Tage bei dieser Temperatur gelagert werden.

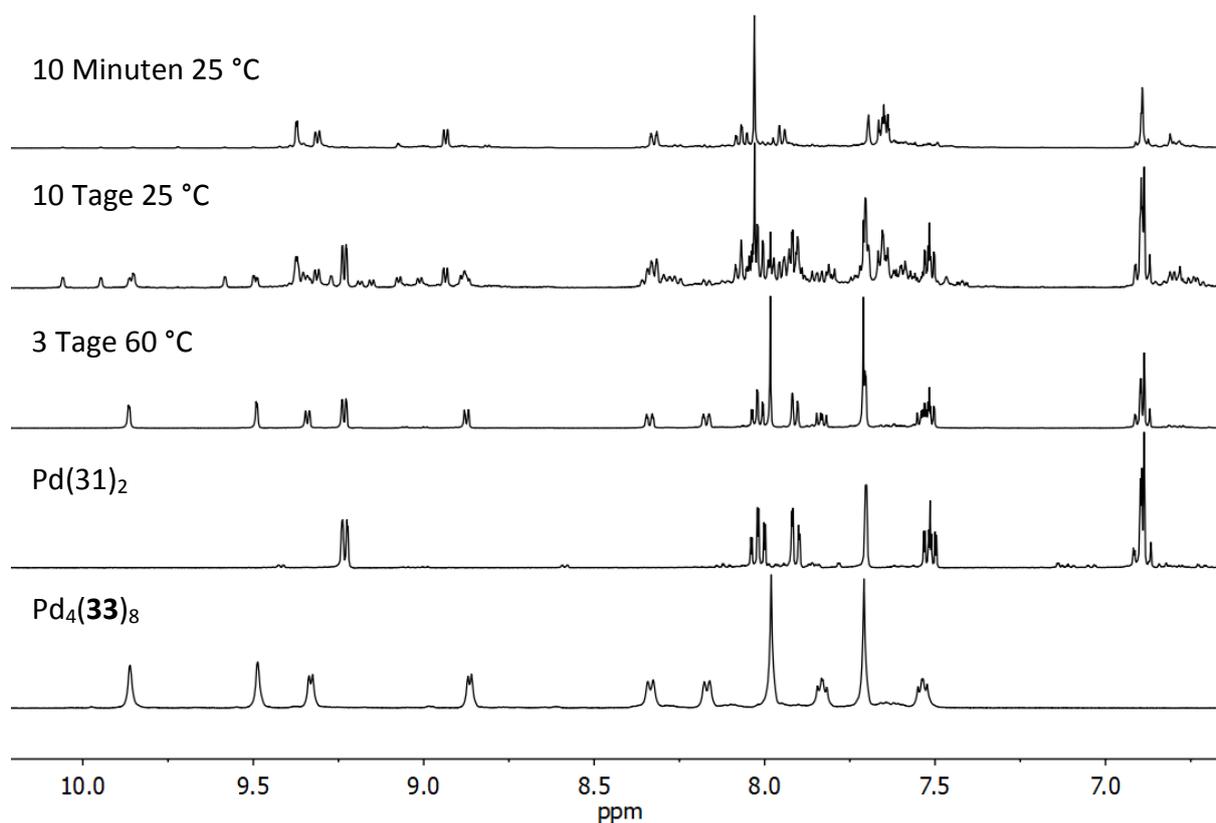


Abbildung 143: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bei 298 K in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: 1:1-Mischung von  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  und Ligand  $\mathbf{33}$  nach 10 Minuten bei 25 °C (500 MHz), nach 10 Tagen bei 25 °C, nach 3 Tagen bei 60 °C (499 MHz),  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$  (400 MHz) und  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$  (499 MHz).

Eine Auswahl der erhaltenen Ergebnisse aus ESI-massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Auflistung der verschiedenen Komplexbildungsexperimente von  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  mit Ligand  $\mathbf{33}$  in Acetonitril- $\text{d}_3$ .

Temperatur [°C]	Dauer	Hauptsächlich zu beobachtende Spezies im $^1\text{H-NMR}$
-20	bis zu 10 d	$[\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{33})_3]$
25	10 Minuten	$[\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{33})_3]$
25	4 d	$\text{Pd}(\mathbf{31})_2 + \text{Pd}_4(\mathbf{33})_8 + [\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{33})_3]$
60	3 d	$\text{Pd}(\mathbf{31})_2 + \text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$

### 3.6.5 Versuche zur Stabilisierung

#### 3.6.5.1 Synthese und Präorganisation von Ligand 34

Um das *narcissistic self-sorting* des Liganden **31** zu verhindern, bietet sich das von Fujita vorgestellte Konzept in Kapitel 1.2 (Abbildung 9) an. Bei diesem Konzept handelt es sich um eine Modifizierung der eingesetzten Liganden, die ein *narcissistic self-sorting* unterbindet. Es werden sterisch anspruchsvolle Gruppen so in Position gebracht, dass sich zwei gleiche Liganden sterisch abstoßen und kein *narcissistic self-sorting* mehr ermöglichen. Das Konzept sollte auf den Liganden **31** übertragen werden. Dies soll die vorher beobachtete Aggregation des Liganden **31** zu dem 2:1-Aggregat verhindern und damit die Bildung heteroleptischer Metallomakrozyklen begünstigen.

Die einfachste Möglichkeit dafür ist die Modifizierung des Pyridinrings, der in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung an das [2.2]Paracyclophangerüst angebracht wird. Es bietet sich 2-Iod-6-methylpyridin an, da in diesem Fall die Methylgruppe in die Eintrittsschneise des zweiten koordinierenden Liganden und dessen Methylgruppen ragt. Dies sollte eine Komplexierung mit einem identischen Liganden verhindern. Die PM3-minimierte Struktur in Abbildung 144 zeigt die sterischen Wechselwirkungen, wobei diese aber nicht so stark sind, dass eine 2:1-Aggregation vollständig ausgeschlossen werden könnte. Die Tatsache, dass dadurch ein elektronenreicherer Ligand (Methylsubstituierter Ligand **34**) eingesetzt wird, könnte einen ergänzenden Impuls für die Bildung des metallomakrozyklischen Aggregates geben, aber auch den 2:1-Komplex stabilisieren.

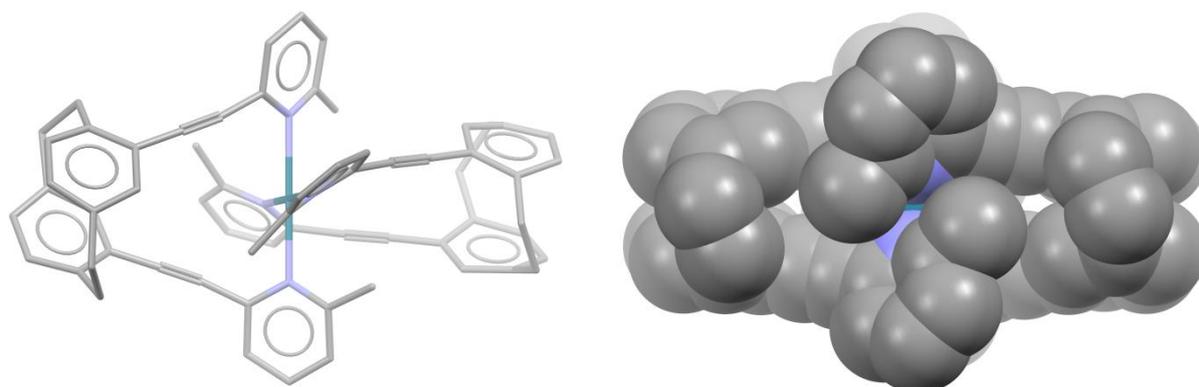


Abbildung 144: PM3-minimierte Strukturen des sterisch gehinderten 2:1-Aggregates von Ligand 34. Die Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium.

Die Synthese von 4,12-Bis(2-(6-methylpyridin-2-yl)ethynyl)[2.2]paracyclophan (*rac*)- und (*S<sub>p</sub>*)-**34** erfolgte analog zu der des Liganden **31** und ist in Abbildung 145 dargestellt. Auch hier wird im Folgenden der Ligand **34** nur enantiomerenrein eingesetzt und ohne Kennzeichnung der Stereoinformation einfach als Ligand **34** bezeichnet.

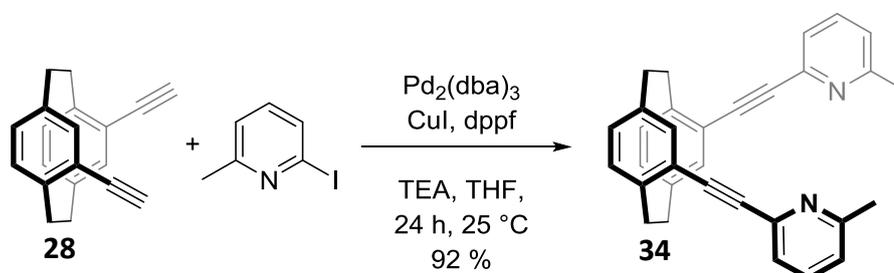


Abbildung 145: Synthese des sterisch anspruchsvollen *trans*-koordinierenden Liganden (*rac*)- und (*S<sub>p</sub>*)-**34** mittels *Sonogashira*-Reaktion aus der literaturbekannten Verbindung **28**<sup>[106]</sup>.

Als erstes wurde das Komplexierungsverhalten des neuen Liganden **34** untersucht, um herauszufinden, ob sich ein 2:1-Komplex überhaupt bilden kann. Es wurden jeweils Lösungen von Ligand **34** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril- $\text{d}_3$  angesetzt, wobei sich Ligand **34** sehr schlecht löst, und in einem Verhältnis von 2:1 zusammengegeben. Laut dem vorgestellten Konzept sollte sich kein  $\text{Pd}(\mathbf{34})_2$  Komplex ausbilden. Die ESI-Massenspektren zeigten sowohl 1:1-Komplexe mit verschiedenen Anionen ( $\{[\text{Pd}(\mathbf{34})](\text{Cl})\}^+$ ,  $\{[\text{Pd}(\mathbf{34})](\text{CO}_2\text{H})\}^+$ ,  $\{[\text{Pd}(\mathbf{34})](\text{H})\}^+$ ) als auch ein schwaches Signal für  $\{[\text{Pd}(\mathbf{34})_2](\text{Cl})\}^+$ . Da letzteres sehr klein im Vergleich zu den anderen Signalen ist, könnte es im ESI-Prozess entstanden sein. Für diese Vermutung spricht, dass es für einen solchen Komplex keinen Hinweis in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen gibt. Das Phänomen der Anlagerung von Liganden im ESI-Prozess konnte bereits in der Literatur gezeigt werden.<sup>[232]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der 2:1-Mischung in Abbildung 146 lässt eine deutliche Verschiebung der Signale ins Tieffeld erkennen, was auf eine Komplexierung hindeutet. Die Anzahl der Signale hat sich jedoch verdoppelt. Sie können mit Hilfe von  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektren zu zwei verschiedenen Signalgruppen zugeordnet werden. Es stellte sich die Frage, ob es sich um eine Mischung aus dem 2:1- und 1:1-Aggregat oder um einen unsymmetrischen Komplex, demnach einen 1:1-Komplex mit verschiedenen Addukten (zum Beispiel Acetonitril und zweiter Ligand) handelt. Das  $^1\text{H}$ -DOSY-Experiment zeigte, dass es sich um eine Spezies oder zwei sehr ähnlich große Aggregate handelt, die sich kaum von der Größe des einzelnen Liganden unterscheidet. Demnach ist eine Aggregation eines zweiten Liganden an das

Palladium(II)kation ausgeschlossen und bestätigt die Vermutung, dass es sich bei dem ESI-Signal  $\{[\text{Pd}(\mathbf{34})_2](\text{Cl})\}^+$  um ein ESI-messungsbedingtes Signal handelt. Der doppelte Signalsatz spricht demnach für eine unsymmetrische Spezies, in der die zwei Phenylebenen des [2.2]Paracyclophans nicht mehr äquivalent sind. Dies kann durch eine nicht vollständige Komplexierung oder auch durch Anlagerung zwei verschiedener Gegenionen beziehungsweise Lösungsmittelmoleküle resultieren.

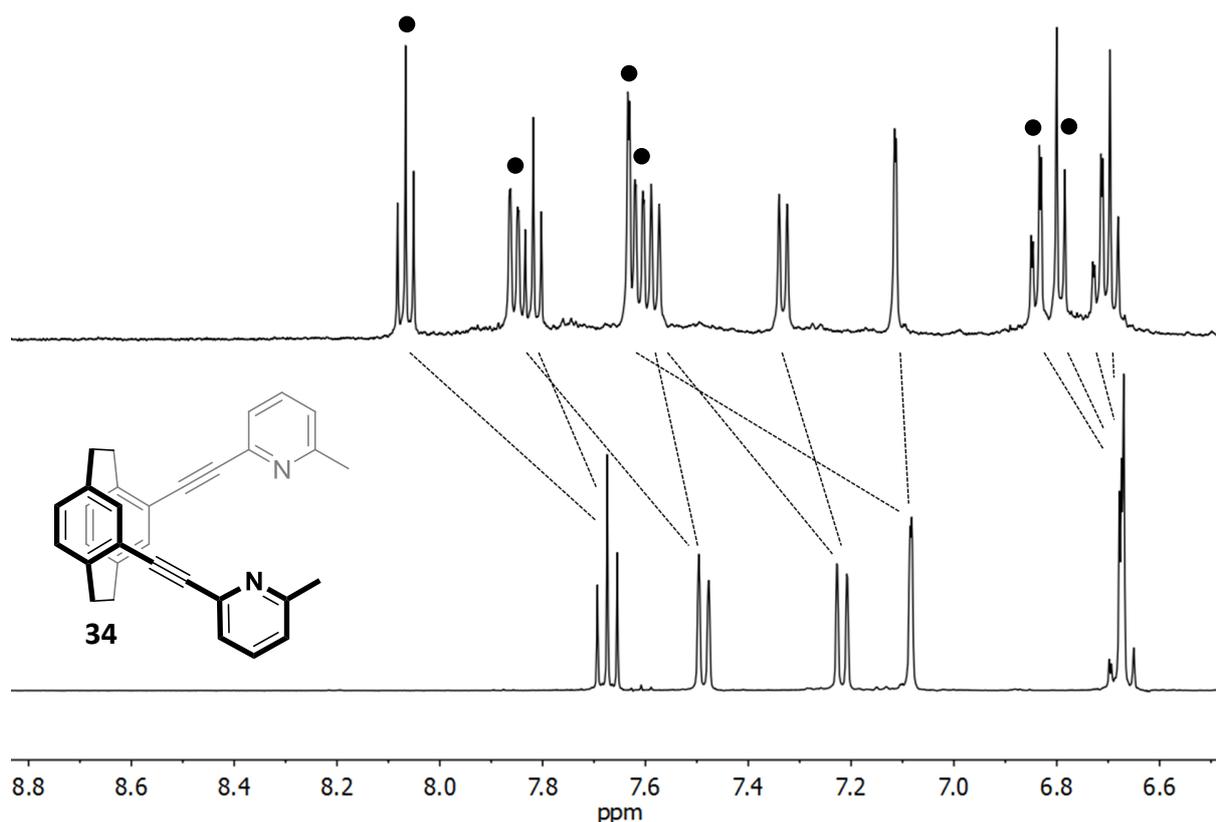


Abbildung 146: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K in Acetonitril- $d_3$ . Oben: 2:1-Mischung von  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  und Ligand **34** (400 MHz). Unten: Ligand **34** (499 MHz). Die Zuordnung der zwei Signalgruppen ist durch schwarze Punkte gezeigt.

Die Synthese des Palladium(II)-chlorid-Komplexes  $\mathbf{34PdCl}_2$  erfolgte wie in Abbildung 147 dargestellt. Anschließend erfolgte die Umsetzung mittels Silber(I)salzen zu dem *in-situ* aktiven 1:1-Komplex.

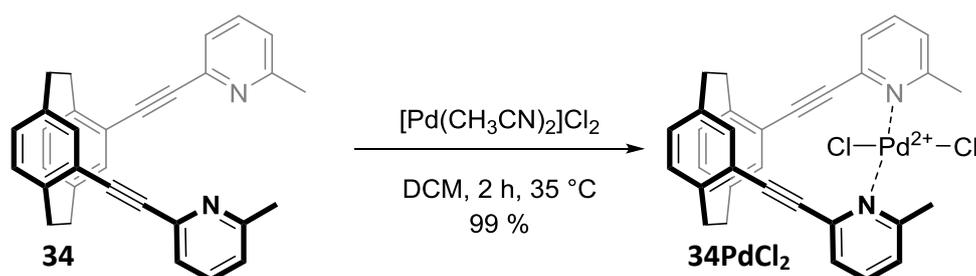


Abbildung 147: Synthese des Dichloropalladiumkomplexes  $\mathbf{34PdCl}_2$  von Ligand **34**.

Auch hier bot es sich an, die bei Ligand **31** erfolgreiche simplere 1:1-Mischung auch mit Ligand **34** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril zu überprüfen. ESI-massenspektrometrische Untersuchungen dieser Komplexlösung bestätigten die gewünschte  $[\text{Pd}(\mathbf{34})]^{2+}$ -Spezies. Es waren wie auch schon bei Ligand **31** mehrere Signale mit 1:1-Zusammensetzung und verschiedenen Anionen zu finden. Auch dieser 1:1-Komplex war über mehrere Wochen stabil und zeigte keine Aggregation zu einem 2:1-Aggregat. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten bereits nach drei Stunden bei Raumtemperatur nur noch eine einzige Spezies. Die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in Abbildung 148 weisen eine typische Tieffeldverschiebung der Signale auf und weisen auf eine vollständige Komplexierung hin. Die schnellere Aggregation im Vergleich zu Ligand **31** kann durch die höhere Elektronendichte bedingt durch den +I-Effekt der zwei Methylgruppen erklärt werden. Da eine 2:1-Aggregation durch vorige Experimente auf Grund sterisch abstoßender Wechselwirkungen ausgeschlossen werden kann, muss es sich um die gewünschte 1:1-Zusammensetzung handeln. Ein rückblickender Vergleich der Spektren der 2:1-Mischung des Liganden **34** in Abbildung 146 mit dem Spektrum der 1:1-Mischung zeigt, dass letzteres einer Hälfte der Signale des in Abbildung 148 gezeigten Spektrums entspricht.

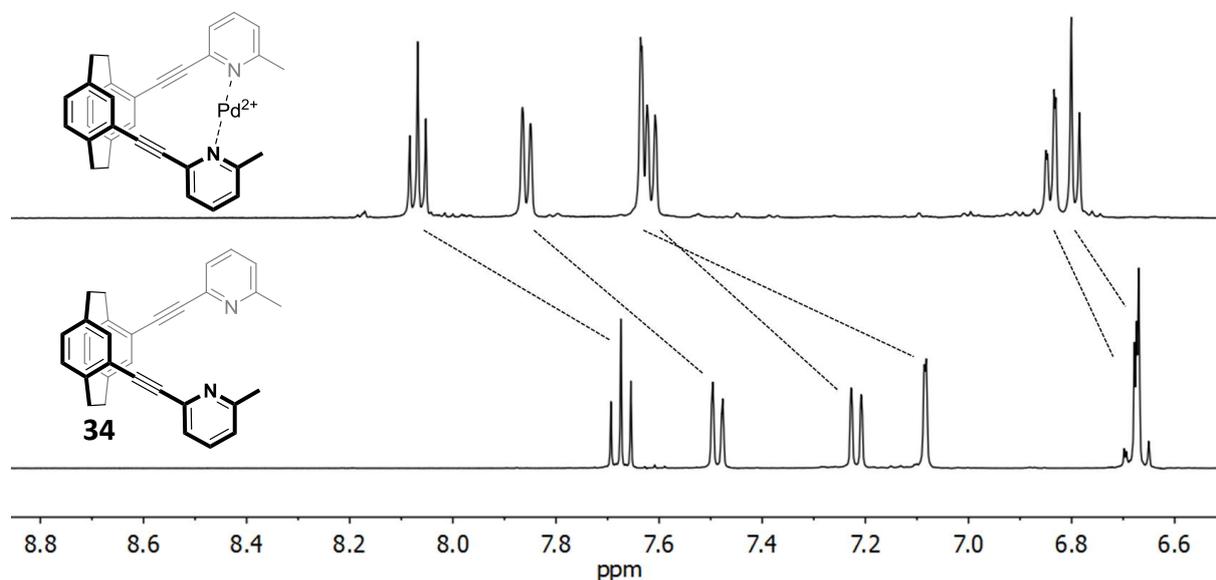


Abbildung 148: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 400 MHz in Acetonitril- $\text{d}_3$  oben: 1:1-Mischung von Ligand **34** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach 3 h bei 25 °C, Ligand **34**.

### 3.6.5.2 Erste Komplexierungsexperimente mit Ligand **34**

Um die Koordinationsfähigkeit des Palladiums im vorliegenden 1:1-Komplex gegenüber weiteren Liganden zu testen, wurden zunächst elektronenreiche, sterisch anspruchslose Pyridine hinzugegeben und das Aggregationsverhalten studiert. Nach Zugabe von zwei

Äquivalenten 4-Methylpyridin **36** zu einer Lösung des 1:1-Komplexes  $[\text{Pd}(\mathbf{34})]^{2+}$  in Acetonitril, wurden mit einem Teil der Probelösung ESI-massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Das ESI-Spektrum zeigte Signale sowohl für den symmetrischen Komplex  $([\mathbf{34Pd}(\mathbf{36})_2]^{2+}, \{[\mathbf{34Pd}(\mathbf{36})_2](\text{F})\}^+)$ , den unsymmetrischen Komplex  $([\mathbf{34Pd}(\mathbf{36})]^{2+}, \{[\mathbf{34Pd}(\mathbf{36})](\text{F})\}^+, \{[\mathbf{34Pd}(\mathbf{36})](\text{CO}_2\text{H})\}^+)$  als auch ESI-Zerfallsprodukte. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte nach drei Tagen bei 50 °C das in Abbildung 149 dargestellte Spektrum. Dieses besteht aus mehreren Spezies: dem symmetrischen Komplex, wobei ein Ligand **34** und zwei weitere Liganden **36** am Palladium(II) gebunden sind, dem unsymmetrischen Komplex, mit je einem Liganden **34** und nur einem Liganden **36** am Palladium(II) gebunden und dem vierfach mit Ligand **36** koordinierten Palladium(II). Letzteres und  $[\text{Pd}(\mathbf{36})_2]^{2+}$  waren in ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen nicht sichtbar. Die Zusammensetzung dieser Spezies konnte eindeutig durch Einkristallstrukturanalyse erhalten werden und zeigt die in Abbildung 149 dargestellte  $[\text{Pd}(\mathbf{36})_4]^{2+}$ -Struktur. Es ist festzuhalten, dass kein „freier“ Ligand **34** zu sehen ist und deutet daher auf einen geringen Überschuss an Palladium(II)ionen und Ligand **36** hin.

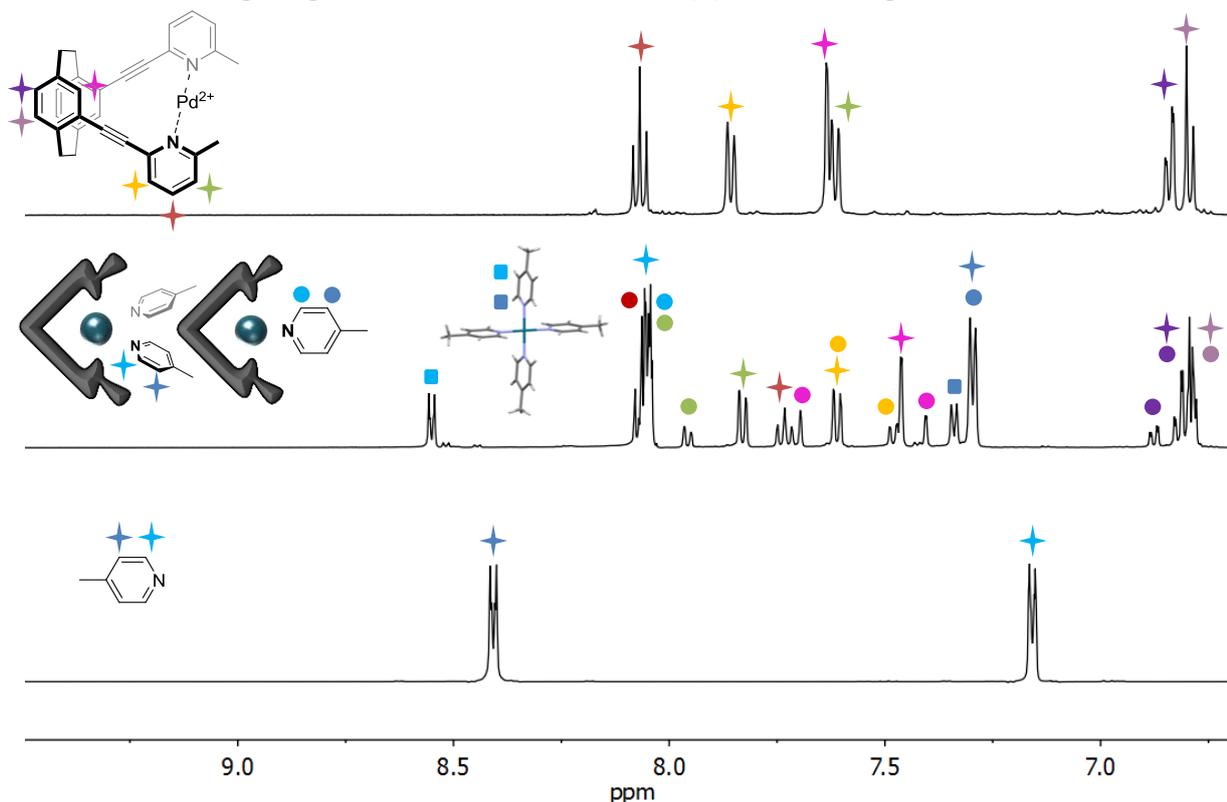


Abbildung 149: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K, 500 MHz in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Oben: 1:1-Mischung von Ligand **34** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach 3 h bei 25 °C, Mitte: 1:1-Mischung von  $[\text{Pd}(\mathbf{34})]^{2+}$  und Ligand **36** nach 3 d bei 50 °C, unten: Ligand **36** (400 MHz). Formgebung: Kreise stellen jeweils die Protonen des unsymmetrischen; Sterne die des symmetrischen Komplexes dar. Rechtecke zeigen  $\text{Pd}(\mathbf{36})_4$ , dargestellt als Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $\text{C}2/\text{c}$ , erhalten durch Kristallisation aus der Komplexlösung. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, weiß – Wasserstoff, petrol – Palladium.

Das  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum in Abbildung 150 zeigt, dass es sich bei der Komplexlösung um drei verschieden große Spezies handeln muss: zum einen die kleinere  $\text{Pd}(\mathbf{36})_4$  Spezies mit dem Diffusionskoeffizienten  $D = 1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $10,9 \text{ \AA}$ ), zum anderen die sehr ähnlich großen Aggregate  $[\text{Pd}(\mathbf{34})(\mathbf{36})_2]$  und  $[\text{Pd}(\mathbf{34})(\mathbf{36})_1]$  mit den Diffusionskoeffizienten  $D = 9,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $12,3 \text{ \AA}$ ) und  $D = 9,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $12,3 \text{ \AA}$ ). Die Auswertung der Diffusionskoeffizienten stimmt somit mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie überein.

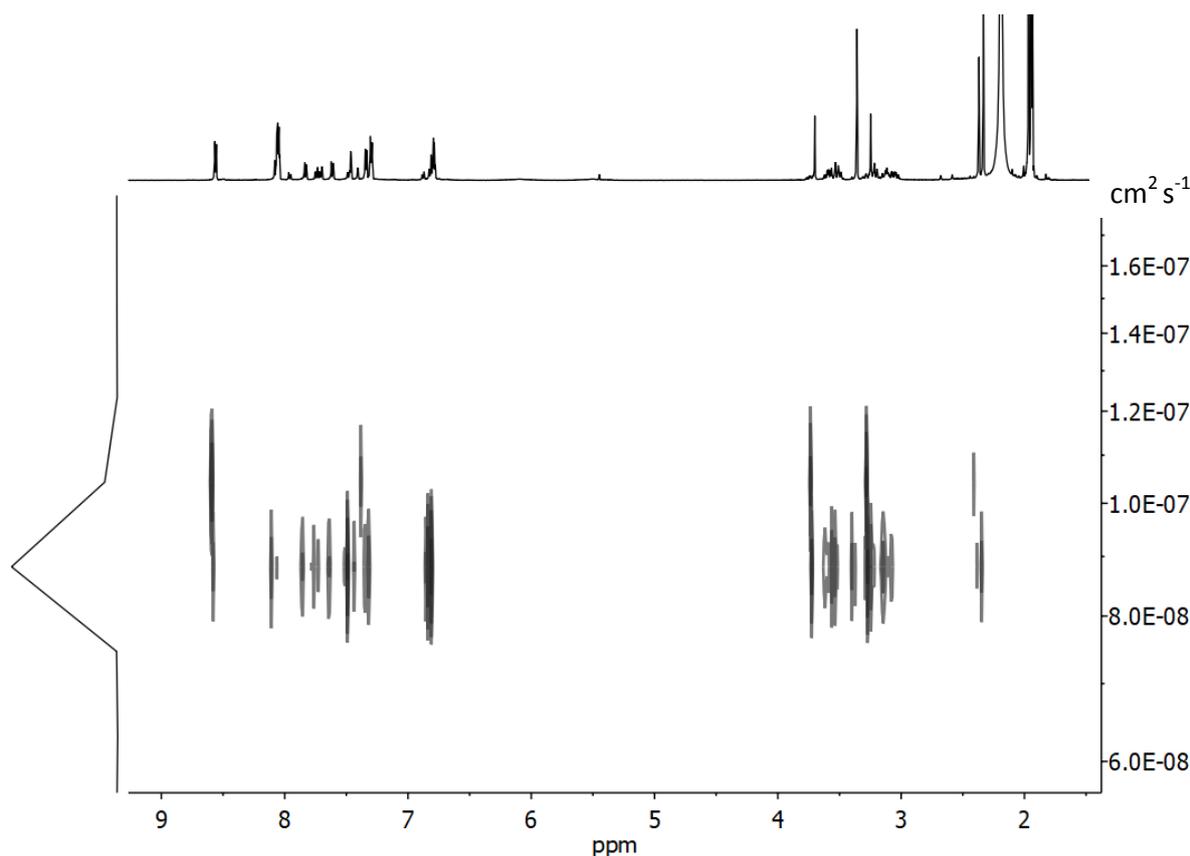


Abbildung 150:  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR Spektrum bei 298 K, 499 MHz in Acetonitril- $d_3$ : 1:1-Mischung von  $[\text{Pd}(\mathbf{34})]$  und Ligand  $\mathbf{36}$ , Diffusionskoeffizient der  $\text{Pd}(\mathbf{36})_4$ -Spezies  $D = 1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 10,9 \text{ \AA}$ , Diffusionskoeffizient der  $[\text{Pd}(\mathbf{34})(\mathbf{36})_1]$ -Spezies  $D = 9,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 12,3 \text{ \AA}$ , Diffusionskoeffizient der  $[\text{Pd}(\mathbf{34})(\mathbf{36})_2]$ -Spezies  $D = 9,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 12,3 \text{ \AA}$ .

Um diese Mischung aus verschiedenen Aggregaten zu einer definierten Spezies zu bringen, wurde zunächst ein Überschuss von  $\mathbf{36}$  von 2,15 Äquivalenten eingesetzt. Die Folge war lediglich eine Vermehrung der  $\text{Pd}(\mathbf{36})_4$ -Spezies. Die Zugabe eines größeren Überschusses von bis zu drei Äquivalenten zeigte, dass schon nach kurzer Zeit zusätzlich zum Anstieg des Integrals der  $\text{Pd}(\mathbf{36})_4$ -Spezies und unkomplexierten Liganden  $\mathbf{36}$ , „freier“ Ligand  $\mathbf{34}$  auszumachen war. Obwohl eine Mischung aus verschiedenen Spezies erhalten wurde, konnte mit diesen Experimenten gezeigt werden, dass prinzipiell eine Komplexierung

weiterer Liganden möglich ist. Damit war das Ziel des Experimentes erreicht und der ursprüngliche Plan der Herstellung von metallomakrozyklischen Aggregaten aus mehreren Komponenten konnte weiterverfolgt werden.

### 3.6.5.3 Heteroleptische metallosupramolekulare Ringe mit Ligand 34

Erneut wurden Experimente unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Tabelle 5). Nach den elektronenreichen Pyridinen (siehe Kapitel 3.6.5.2), wurden nun bidentate Bis(pyridyl)-Liganden eingesetzt, um metallomakrozyklische Aggregate zu erhalten. Dazu wurde erneut der schon in Kapitel 3.6.1 besprochene Ligand **32** verwendet (siehe Abbildung 151). In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Experimente zusammengefasst. Zunächst wurde eine direkte Umsetzung einer Mischung aus den Liganden **34** und **32** mit  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  untersucht. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Experimente zeigten jedoch, dass **32** eher die bereits bekannten homoleptischen trinuklearen Komplexe  $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$  und tetranuklearen  $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$ <sup>[69]</sup> bildet als das gewünschte zyklische heteroleptische Aggregat, so wie dieses auch schon bei der Verwendung des Liganden **31** aus Kapitel 3.6.4 beobachtet worden war. Ligand **34** tauchte als „freier“ Ligand im Spektrum auf und noch weitere Signale, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

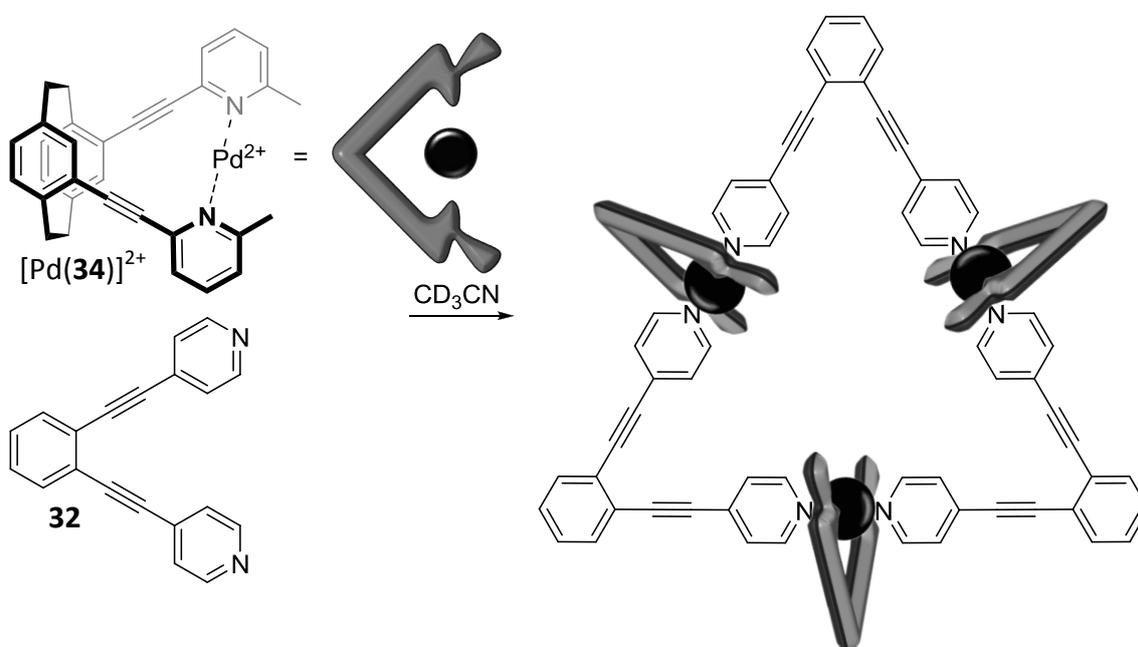


Abbildung 151: Synthese und graphische Darstellung eines metallomakrozyklischen Aggregates  $[\text{Pd}_3(\mathbf{34})_3(\mathbf{32})_3]$  mit dem präorganisierten *trans*-chelatisierenden Liganden  $[\text{Pd}(\mathbf{34})]^{2+}$  und dem verbrückenden Liganden **32**. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, petrol – Palladium.

In weiteren Experimenten wurde **34** zunächst mit Palladium(II)ionen komplexiert und wurde anschließend mit **32** angesetzt. Diese Experimente wurden in Acetonitril durchgeführt, da hier keine Nebenspezies während der Präorganisation auftraten.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten allerdings auch hier, dass sich nach Zugabe des verbrückenden Liganden nicht das gewünschte metallomakrozyklische Aggregat gebildet hatte und nach längerer Zeit bei Raumtemperatur beziehungsweise bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  wieder eine Mischung der  $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$ -Krone sowie des  $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$ -Tetraeders und des „freien“ Liganden **34** entsteht. Dies passt zu dem beobachteten schwarzen Niederschlag in der Komplexlösung.

**Tabelle 5:** Tabellarische Zusammenstellung der Versuche bezüglich einer Aggregation von Ligand **34** und **32**. Die Art der Zugabe bezieht sich auch den Liganden **32** nach der Vororganisation von Ligand **34** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ .

Art der Zugabe	Vororganisation	Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Dauer	NMR
gelöst	ja	25-35	bis zu 10 d	$\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6 / \text{Pd}_4(\mathbf{32})_8 + \mathbf{34}$
gelöst	ja	60	bis zu 10 d	$\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6 / \text{Pd}_4(\mathbf{32})_8 + \mathbf{34}$
gelöst	nein	35	bis zu 5 d	$\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6 / \text{Pd}_4(\mathbf{32})_8 + \mathbf{34}$
gelöst	nein	60	bis zu 3 d	$\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6 / \text{Pd}_4(\mathbf{32})_8 + \mathbf{34}$
Feststoff	ja	60	bis zu 10 d	$\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6 / \text{Pd}_4(\mathbf{32})_8 + \mathbf{34}$

Neben dem Einsatz des Liganden **32** wurden auch Experimente mit dem verbrückenden Liganden **33** durchgeführt. Dazu wurde Ligand **34** zunächst mit  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril zu einem 1:1-Aggregat umgesetzt. Erst dann wurde Ligand **33** hinzugegeben, um die direkte Bildung von  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$  aus Ligand **33** zu verhindern.<sup>[68]</sup>

Direkt nach Zusammengabe der Lösungen des Liganden **33** mit dem präorganisierten 1:1-Aggregat  $[\text{Pd}(\mathbf{34})]^{2+}$  bildete sich ein gräulicher Niederschlag, der auf ausgefallenes Palladium hindeutet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte nach einer Stunde bei Raumtemperatur den  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$  Tetraeder und unkomplexierten Liganden **34**. Auch hier wurde also trotz Präorganisation nicht das erhoffte metallomakrozyklische Aggregat gebildet. Dieses Verhalten konnte auch durch Variation der Temperatur, der Präorganisation, der

Reaktionsdauer und der Art der Zugabe des Liganden **33** (siehe Tabelle 6) nicht verändert werden. Allerdings wären auch hier Tieftemperaturmessungen sinnvoll.

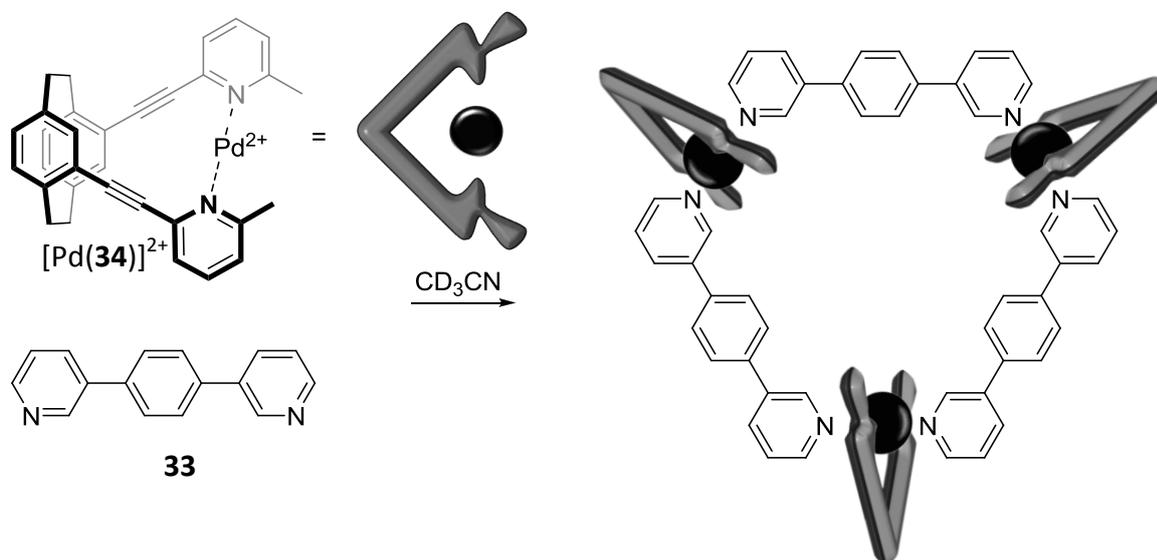


Abbildung 152: Synthese und graphische Darstellung eines metallomakrozyklischen Aggregates  $[Pd_3(34)_3(33)_3]$  mit dem präorganisierten *trans*-chelatisierenden Liganden **34** und dem Verbrückenden Liganden **33**. Farbschema: Grau - Kohlenstoff, petrol – Palladium.

Tabelle 6: Tabellarische Zusammenstellung der Versuche bezüglich einer Aggregation von Ligand **34** und **33**. Die Art der Zugabe bezieht sich auch den Liganden **33** nach der Vororganisation von Ligand **34** und  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ .

Art der Zugabe	Vororganisation	Temperatur [°C]	Dauer	NMR
gelöst	ja	35	bis zu 10 d	$Pd_4(33)_8 + 34$
gelöst	ja	60	bis zu 10 d	$Pd_4(33)_8 + 34$
gelöst	nein	35	bis zu 5 d	$Pd_4(33)_8 + 34$
gelöst	nein	60	bis zu 3 d	$Pd_4(33)_8 + 34$
Feststoff	ja	60	bis zu 10 d	$Pd_4(33)_8 + 34$

Eine weitergehende Möglichkeit, um zu den gemischten metallomakrozyklischen Aggregaten aus Ligand **32** und **31** zu gelangen, ist, das vorgestellte Konzept von *Fujita* auf die verbrückenden Liganden anzuwenden und so die Bildung der homoleptischen Aggregate der verbrückenden Liganden zu unterbinden. Um die Übersichtlichkeit der Spektren zu erhalten, war es naheliegend, eine symmetrische Substitution des Liganden **32** durchzuführen. Deshalb wurden pro Pyridineinheit je zwei Methylgruppen in 2- und in 6-Position eingeführt, indem das kommerziell erwerbliche 2,6-Dimethyl-4-bromopyridin mittels

*Sonogashira*-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Entschützung weiter mit 1,2-Diodbenzol in einer erneuten *Sonogashira*-Kupplung zum modifizierten verbrückenden Liganden 1,2-Bis(2-(2,6-dimethylpyridin-4-yl)ethinyl)benzol **35** umgesetzt wurde (siehe Abbildung 153).

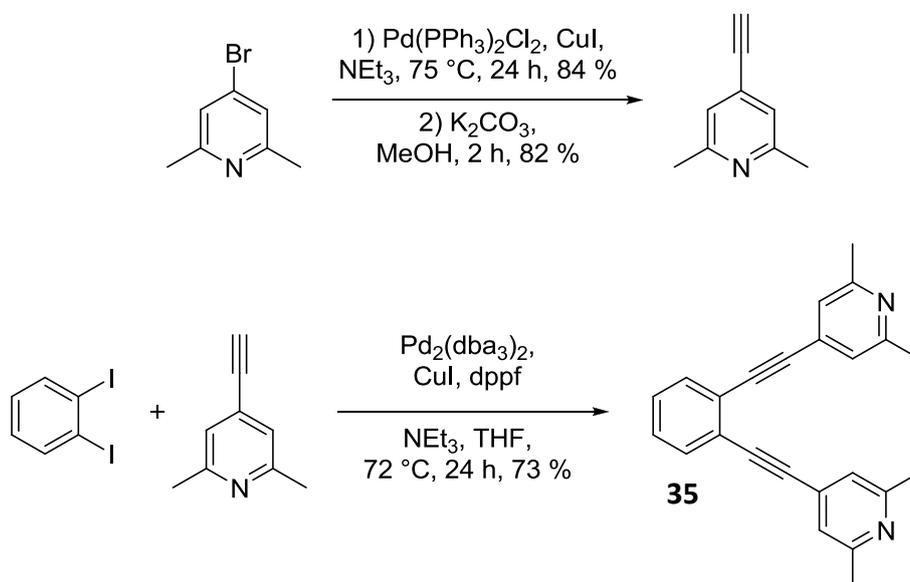


Abbildung 153: Synthese des verbrückenden Liganden **35** nach dem vorgestellten Konzept von *Fujita*.

Zunächst wurde auch hier das Komplexierungsverhalten des neuen Liganden **35** untersucht. Es war zu klären, ob der sterische Anspruch der zwei Methylgruppen ausreicht, um die Koordination von vier identischen Liganden an einem Metallzentrum zu verhindern. Es wurden jeweils Lösungen von Ligand **35** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril angesetzt, wobei sich Ligand **35** sehr schlecht löst, und in einem Verhältnis von 2:1 zusammengegeben. Dabei war die Hoffnung, das sich trotz vermeintlich richtiger Stöchiometrie sich weder symmetrische  $\text{Pd}_3(\mathbf{35})_6^-$  noch  $\text{Pd}_4(\mathbf{35})_8^-$ -Komplexe bilden.

Tatsächlich zeigten die ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen keinerlei Signale für die homoleptischen  $\text{Pd}_3(\mathbf{35})_6^-$  oder  $\text{Pd}_4(\mathbf{35})_8^-$ -Aggregate. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der 2:1-Mischung in Abbildung 154 zeigt eine Verschiebung der Signale ins Tieffeld, was auf eine Komplexierung, jedoch auf Grund der Anzahl der Signale auf kein diskretes Aggregat hindeutet. Auch durch weiteres Erwärmen der Reaktionslösung auf  $50^\circ\text{C}$  veränderte sich das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht, wodurch angenommen werden kann, dass sich das Aggregat im thermodynamischen Minimum befindet. Die Ausbildung von Komplexen mit vier Liganden an einem Palladium(II)zentrum scheint durch die Methylgruppen ausreichend gehindert zu werden.

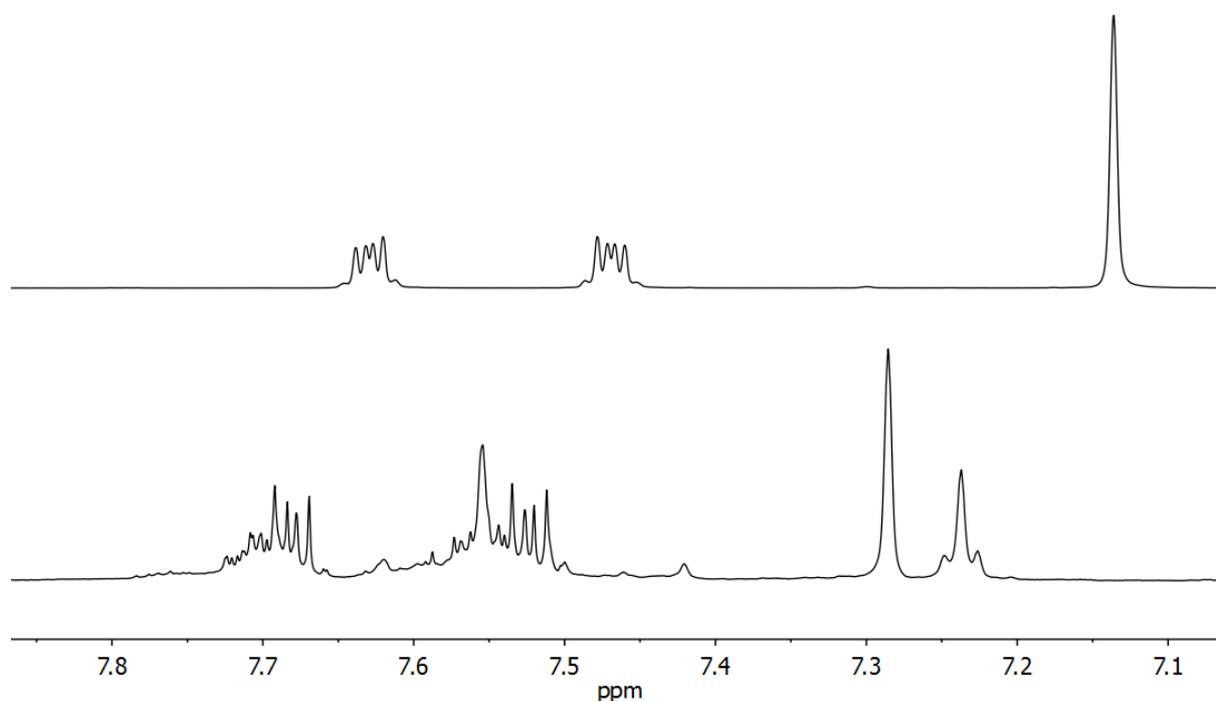


Abbildung 154: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 298 K in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Oben: Ligand **35** (500 MHz). Unten: 2:1-Mischung von **35** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  nach 3 h bei 50 °C (400 MHz).

Nun wurde das Komplexierungsverhalten mit Ligand **35** und dem vororganisierten  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$ -Aggregat untersucht. In Abbildung 155 ist der Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach der Zusammengabe der beiden Lösungen sich schon nach 10 Minuten bei 25 °C das homoleptische Aggregat des Liganden **31** ausbildet. Die Signale des Liganden **35** lassen alle eine Tieffeldverschiebung erkennen. Diese Reaktionslösung wurde bis zu fünf Tage bei 50 °C erwärmt, wobei sich ein dunkler Niederschlag bildete. Wie erwartet bildete sich das  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$ -Aggregat vollständig aus. Die Signale des Liganden **35** lassen ebenfalls eine Veränderung erkennen, allerdings können diese nicht weiter zugeordnet werden. Bisher wurden noch keine Experimente bei tieferen Temperaturen durchgeführt.

Zur Vervollständigung wurde auch das Komplexierungsverhalten der beiden sterisch anspruchsvollen Liganden **35** und **34** miteinander untersucht. Wie zu erwarten war, wurde das gewünschte heteroleptische Aggregat nicht erhalten.

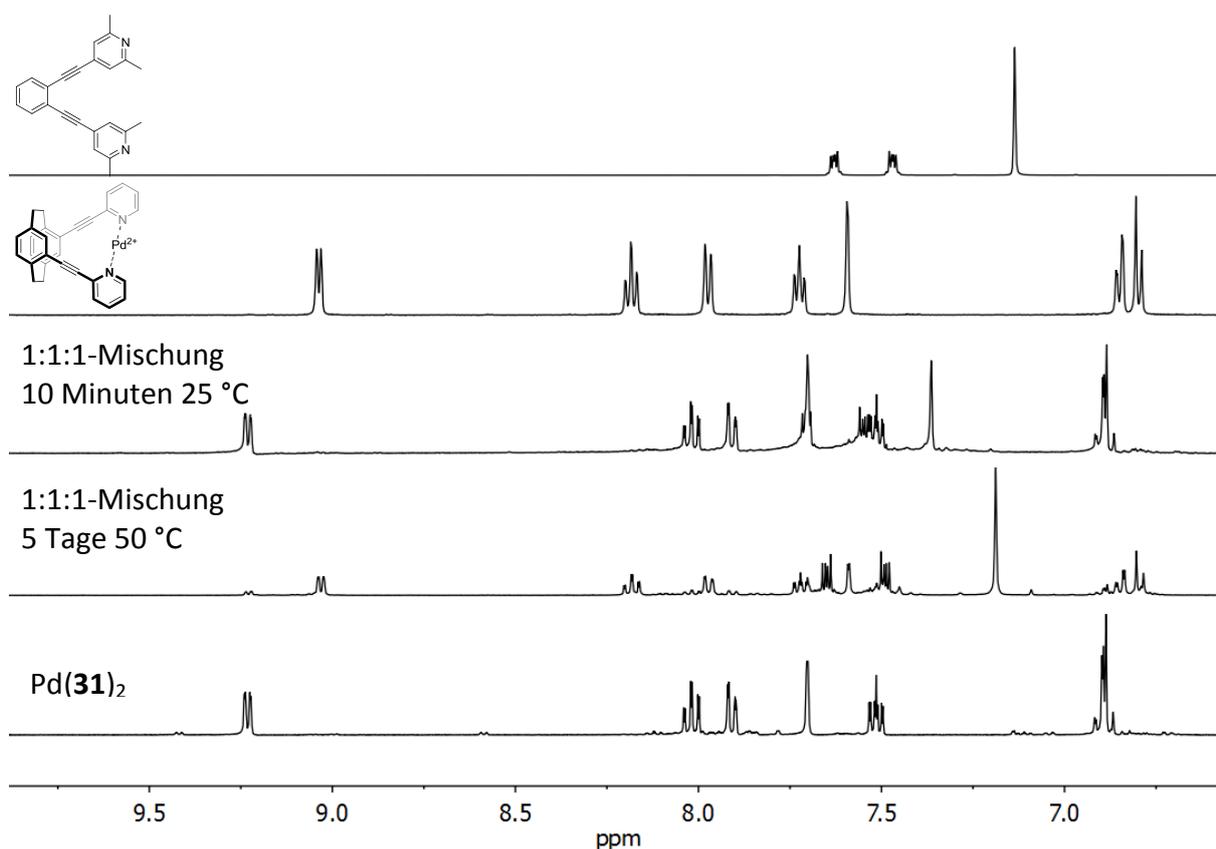


Abbildung 155: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bei 298 K in Acetonitril- $\text{d}_3$ . Von oben nach unten: Ligand **35** (500 MHz),  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  (500 MHz), 1:1-Mischung von **35** und  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  nach 10 Minuten bei 25 °C (400 MHz), 1:1-Mischung von **35** und  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  nach 5 Tagen bei 50 °C (400 MHz),  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$  (400 MHz).

Das heteroleptische metallosupramolekulare Aggregat, aus dem präorganisierten  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$ -Komplex und dem verbrückenden Liganden **33**, zeigt, dass der gewählte Syntheseweg tatsächlich zu den gewünschten Komplexen führt, diese bei 25 °C jedoch nicht stabil sind, sondern in die homoleptischen Aggregate  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$  und  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$  umgewandelt werden. Mit dem verbrückenden Liganden **32** konnte keine Bildung eines heteroleptischen 3:3:3-Aggregates nachgewiesen werden, was eventuell auf die Instabilität des Aggregates oder besser auf die größere Stabilität der homoleptischen Komplexe zurückzuführen ist. Bisher wurden diese Experimente noch nicht bei tiefen Temperaturen durchgeführt, weshalb an dieser Stelle keine Aussage über das Aggregationsverhalten unter 20 °C getroffen werden kann. Durch Modifikation des *trans*-chelatisierenden Liganden sollte das als Nebenreaktion auftretende *narcissistic self-sorting* unterbunden werden. Die Modifikation erfolgte durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen an den jeweiligen Liganden. Dabei zeigte sich, dass durch den gewählten Ansatz keine Favorisierung des 3:3:3-Aggregates möglich ist. Möglicherweise könnte durch andere Modifikationen der Liganden doch noch das gewünschte Aggregat erhalten werden. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch keine weiteren Versuche in diese Richtung mehr durchgeführt.

### 3.7 Das chirale Iodoniumion

Die Verwendung von elektrophilen Halogenen in der organischen Synthese ist weitestgehend durch N-X-Verbindungen geprägt. Die wohl bekanntesten Iodonium-Reagenzien sind *N*-Iodsuccinimid und ein reaktives Iodoniumion von *Barluenga*,<sup>[233-234]</sup> das in einer *trans*-Konfiguration von zwei *para*-substituierten Pyridinen koordiniert ist. Mit diesen Reagenzien sind zum Beispiel die regioselektive Halogenierung von Olefinen, die mit elementarem Iod zu langsam verläuft, oder auch milde Oxidation möglich.<sup>[235-240]</sup> Ein sehr interessanter Effekt zeigt sich beim Zusatz eines chiralen nukleophilen Phosphoramidits zu einer Halozyklisierung von 4-(Homogeranyl)toluol mit *N*-Iodsuccinimid (siehe Abbildung 156): Diese verläuft durch anfängliche Addition des Iodoniums an das chirale Phosphoratom und die anschließende Übertragung des Iodoniums hochgradig enantioselektiv.<sup>[241]</sup>

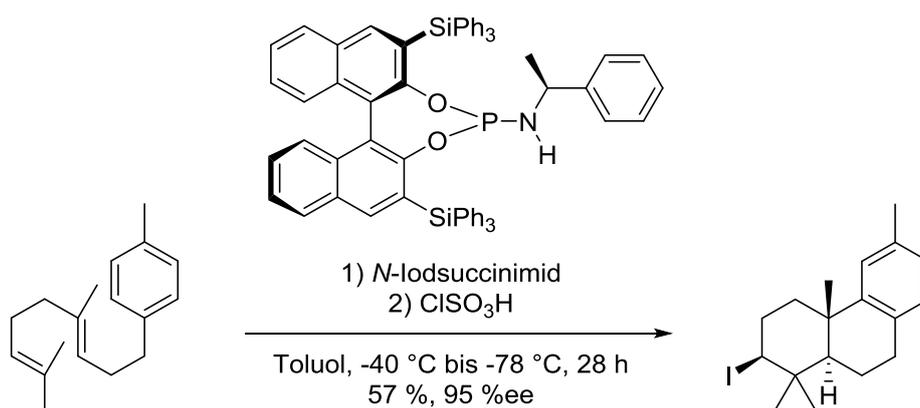


Abbildung 156: Einsatz eines chiralen Promoters zur enantioselektiven Halozyklisierung mit *N*-Iodsuccinimid.<sup>[241]</sup>

Auf dem Weg zu neuen Iodoniumquellen bietet sich die lineare Anordnung<sup>[242]</sup> des *Barluenga*-Reagenzes<sup>[233]</sup> in optimaler Weise für eine Halogenbrückenbindung an,<sup>[243]</sup> weshalb dieses Modellsystem für viele weitere Halogenbrückenbindungsstudien genutzt wurde. Die Halogenbrückenbindung besteht aus einer simultanen Wechselwirkung des Iod-Atoms mit zwei Donoratomen. Die drei in der Bindung involvierten Atome [N–I–N]<sup>+</sup> bilden entweder einen fixen symmetrischen Abstand zueinander oder eine asymmetrische Struktur aus, bei der ein schnelles Gleichgewicht des Aufenthaltes des Iodatoms näher dem einen oder dem anderen Stickstoff erhalten wird.<sup>[244-245]</sup> Die Symmetrie der [N–I–N]<sup>+</sup> Aggregate zeigt keinerlei Beeinflussung durch die Anwesenheit von verschieden stark bindenden Anionen.<sup>[246]</sup> Auch der Einfluss von Substituenten an den Pyridinen auf die Stärke

und Geometrie der Stickstoff-Iod-Brückenbindungen wurde ausgiebig untersucht.<sup>[247]</sup> Dies spielt eine große Rolle für deren Nutzung, da eine veränderte Stabilität sich direkt auf ihre Fähigkeit auswirkt, als Halogentransferreagenzien oder auch als Rezeptor für Haloniumionen<sup>[248-249]</sup> zu fungieren. Die Untersuchungen fanden bisher vor allem anhand von zwei Modelverbindungen ( $[\text{Bis}(\text{pyridin})\text{iod}]^+$  und  $[\text{1,2-Bis}(2\text{-(pyridin-2-yl)ethinyl)benzoliod}]^+$ ) statt, die jeweils in *para*-Position zum Stickstoffatom verschiedene Substituenten tragen. Dabei zeigte sich, dass wechselnde Substituenten keinen Einfluss auf die Geometrie und die Bindungslänge der Stickstoff-Iod-Brückenbindungen haben. Die Stabilität der Stickstoff-Iod-Brückenbindungen korreliert hingegen bei fast allen getesteten Substituenten mit der Elektronendichte am Stickstoffatom ( $\text{CF}_3$ , H, OMe; nur  $\text{NMe}_2$  verhält sich anders). Je weniger Elektronendichte in den Stickstoff-Iod-Brückenbindungen vorhanden ist, desto geringer ist die Aktivierungsbarriere für einen Iod(I)-Transfer. Diese Befunde können aktiv genutzt werden, um die elektrophile Halogenierung besser zu kontrollieren und mit ihnen neue Halogenierungsreagenzien zu synthetisieren.

In diesem Zusammenhang ist die Erweiterung des Konzepts im Hinblick auf den Einsatz eines chiralen Liganden äußerst attraktiv. Durch die eingebrachte Chiralität kann einerseits das Iodoniumion selbst oder andererseits dessen Transfer auf ein prochirales organisches Molekül so beeinflusst werden, dass der jeweilige Prozess stereoselektiv verläuft. Chirale Analoga zu *ortho*-substituierten Benzolliganden konnten in dieser Arbeit schon gezeigt werden. Das chirale [2.2]Paracyclophanrückgrat mit einem *pseudo-ortho* Substitutionsmuster sollte sich demnach hervorragend als chirale Modelverbindung von 1,2-Bis(2-(pyridin-2-yl)ethinyl)benzol eignen. In Kapitel 3.6 konnte die Komplexierung von Silber(I)ionen mit **31** bereits auf dem Weg zu den Palladium(II)komplexen erfolgreich synthetisiert werden. Der Silber(I)komplex stellt aber wiederum eine wichtige Zwischenstufe bei der Synthese der  $[\text{N-I-N}]^+$ -Derivate dar.

### 3.7.1 Synthese und Charakterisierung

Neben Ligand **31** wurde für diesen Zweck auch das 4,12-Bis(2-(4-methylpyridin-2-yl)ethinyl)-[2.2]paracyclophan **37** nach einer Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[152]</sup> Die Synthese der Silber(I)-Komplexe verlief ausgehend von den Liganden **31** und **37** mit Silbertriflat oder Silbertetrafluoroborat in Dichlormethan zügig ab (siehe Abbildung 157). Der Silber(I)-Komplex konnte mit *n*-Hexan gefällt oder direkt weiter mit Iod umgesetzt werden.

Ligand **31** wurde sowohl mit Silbertriflat und als auch mit Silbertetrafluorborat umgesetzt, um einen möglichen Einfluss der Anionen zu untersuchen.

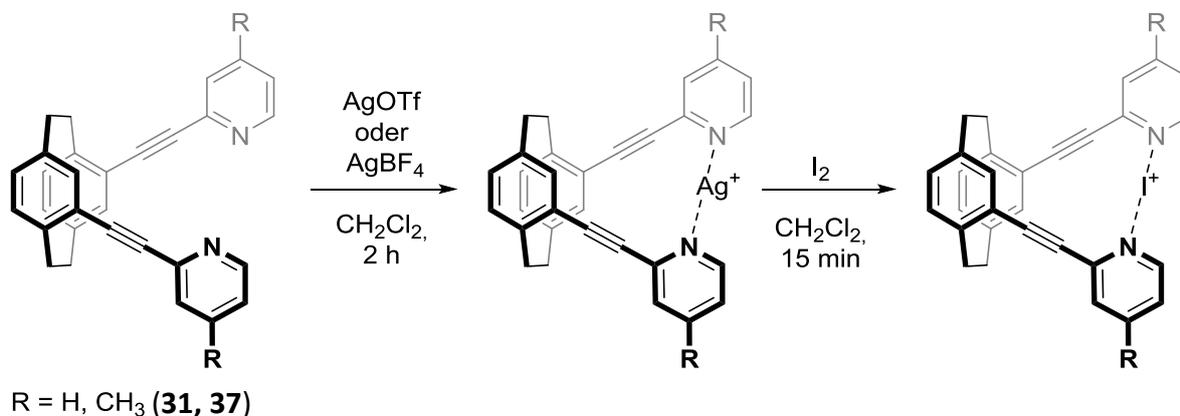


Abbildung 157: Synthese der Silber(I)- und Iod(I)-Komplexe der Liganden **31** und **37** mit unterschiedlichen Anionen.

In den ESI-Massenspektren fand sich ein Signal bei  $m/z = 517,081$ , das dem einfach geladenen Komplex  $[\text{Ag}(\mathbf{31})]^+$  und ein sehr kleines Signal bei  $m/z = 411,184$ , das dem „freien“ Liganden  $[\mathbf{31}+\text{H}]^+$  zugeordnet werden konnte. Die Untersuchung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Silber(I)-Komplexe zeigt in beiden Fällen eine Verschiebung aller Signale ins Tieffeld im Vergleich zu denen des „freien“ Ligandens (siehe Abbildung 158). Beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Silber(I)-Komplexe mit Triflat- oder Tetrafluorboratanionen ist eine leichte Verschiebung der Signale zueinander zu erkennen. Insbesondere die Signale des Silber(I)-Tetrafluorborat-Komplexes der zu dem Pyridinstickstoff direkt *ortho*-stehenden Protonen und das Signal des [2.2]Paracyclophans in *ortho*-Stellung zu der Bindungseinheit zeigen eine sehr geringe Verschiebung ins Tieffeld. Dies könnte ein Resultat der deutlich unterschiedlichen Wasseranteile der beiden eingesetzten Silber(I)salze sein. Die Verschiebung des  $^{15}\text{N}$ -Signals des Silbertetrafluorborat-Komplexes im Vergleich zum „freien“ Liganden zeigte eine starke Verschiebung von  $-82,9$  ppm zu  $-138,8$  ppm. Um einen genaueren Eindruck der Anioneneffekte zu erlangen, wäre die Untersuchung von mehreren Anionen und Messungen der translatorischen Diffusionskoeffizienten der positiven und negativen Spezies mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektren sowie Vergleiche der  $^{15}\text{N}$ -Spektren mit externem Standard zu empfehlen.<sup>[246]</sup>

Der Silber(I)-Komplex  $[\text{Ag}(\mathbf{31})]^+$  konnte dann durch Zugabe von elementarem Iod weiter in das gewünschte chirale  $[\text{N}-\text{I}-\text{N}]^+$  Derivat überführt werden (siehe Abbildung 157). ESI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, dass neben dem einfach geladenen Komplex bei  $m/z = 537,079$   $[\mathbf{31}+\text{I}]^+$  zwei große Signale bei  $m/z = 411,183$   $[\mathbf{31}+\text{H}]^+$  und

$m/z = 433,165$  [**31**+Na]<sup>+</sup> für den „freien“ Liganden zu finden sind. Der „freie“ Ligand ist jedoch für beide Komplexe mit Tetrafluoroborat- und Triflatanionen nicht in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu sehen (siehe Abbildung 158). Es zeigte sich, dass durch Zugabe des Iods zu dem Silber(I)-Komplex mit Tetrafluoroborat als Anion die Signale der Protonen des [2.2]Paracyclophangerüsts und alle Pyridinprotonen bis auf das Proton rechts (weiter weg vom [2.2]Paracyclophangerüst) in *meta*-Position zum Pyridinstickstoff nach 15 Minuten weiter ins Tieffeld wandern, wobei letzteres eine Verschiebung ins Hochfeld zeigte. Es war zunächst nur eine Spezies zu sehen. Allerdings veränderte sich das Spektrum durch längere Reaktionszeit bei Raumtemperatur und eine weitere Spezies bildet sich.

Die Zugabe des Iods zu dem Silber(I)-Komplex mit Triflat als Anion bewirkte, dass zwei Spezies in Lösung vorhanden waren. Die Hauptspezies besaß die gleiche Verschiebung wie für den Komplex mit Tetrafluoroborat als Anion. Die zweite Spezies entsprach dem eben schon beobachteten Nebenprodukt, das im Falle des Tetrafluoroboratanions erst nach einiger Zeit langsam auftrat, hier aber in deutlich größerem Umfang gebildet wurde. Aus diesen Experimenten konnte diese Nebenspezies nicht abschließend charakterisiert werden. Allerdings wurde deren Bildung durch den Einsatz von Silber-tetrafluoroborat vorerst gehindert. Ob es sich hier um einen Anioneneffekt handelt, der einen Einfluss auf die Stabilität der Iod(I)-Komplexe hat, kann zum jetzigen Zeitpunkt jedoch lediglich vermutet werden. Der Vergleich der Signale der <sup>15</sup>N-Spektren zeigte, dass der Iod(I)-Komplex mit einer Verschiebung von -183,8 ppm eine weitere typische deutliche Hochfeldverschiebung erfuhr.<sup>[250]</sup> Die Konzentration der Nebenspezies war nicht ausreichend hoch genug, um auch hier ein <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum messen zu können. Dies würde eventuell einen weiteren Hinweis auf die Identität dieser Spezies liefern.

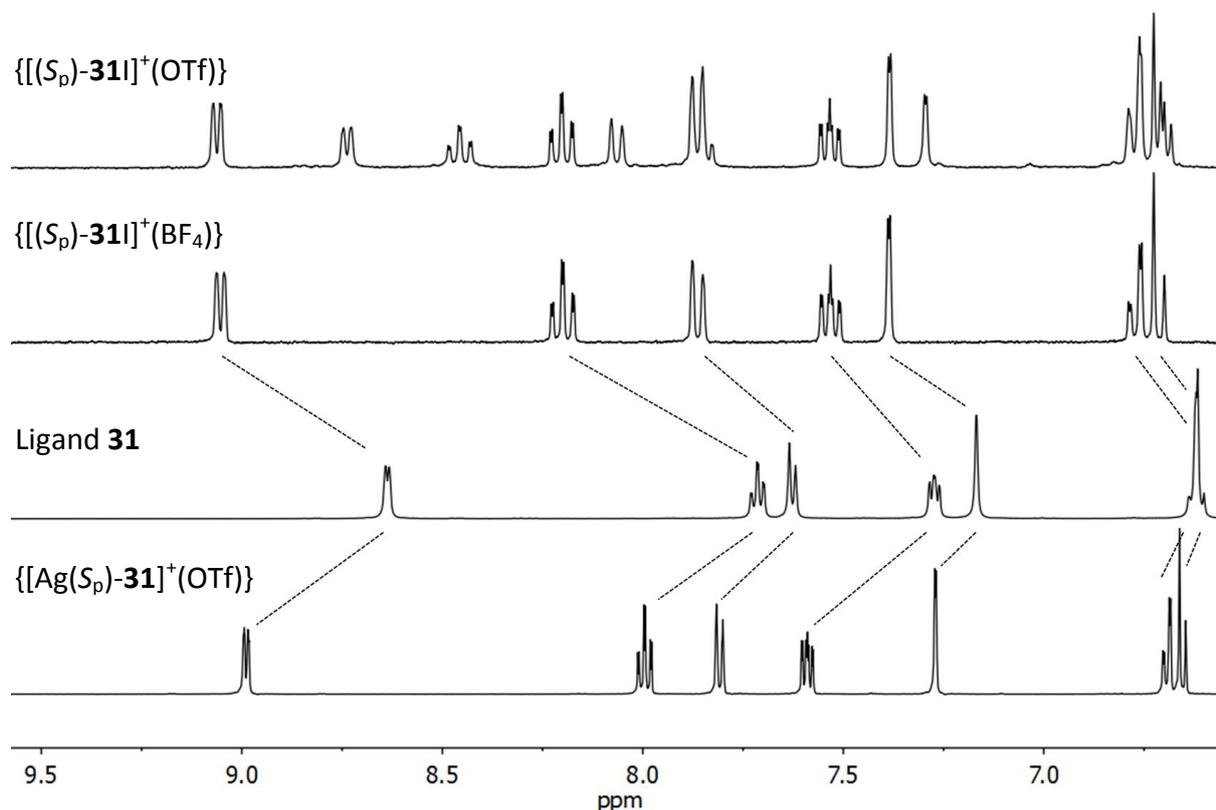


Abbildung 158: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 298 K in Dichlormethan-d<sub>2</sub>. Von oben nach unten:  $\{[(R_p)\text{-} \text{oder} (S_p)\text{-}31\text{I}]^+(\text{OTf})\}$  nach 24 Stunden (300 MHz),  $\{[(R_p)\text{-} \text{oder} (S_p)\text{-}31\text{I}]^+(\text{BF}_4)\}$  nach 15 Minuten (300 MHz), Ligand **31** (500 MHz) und  $\{[\text{Ag}(R_p)\text{-} \text{oder} (S_p)\text{-}31\text{I}]^+(\text{OTf})\}$  (499 MHz).

Die Synthese der Komplexe mit Ligand **37**, der eine Methylgruppe in *para*-Position zum Pyridinstickstoff trägt, erfolgte ebenso erfolgreich wie die Komplexe mit Ligand **31** (siehe Abbildung 157). Der Unterschied in den Liganden besteht darin, dass bei **37** die Elektronendichte im Pyridinring leicht erhöht ist. Ein Vergleich der beiden Liganden sollte erste Aufschlüsse über die Substituenteneffekte des Liganden auf die Komplexbildung geben. Die massenspektrometrische ESI-Untersuchung der Komplexlösung des Liganden **37** mit Silber(I)tetrafluoroborat zeigte nur Signale für den „freien“ Liganden, was entweder an den zu wenig milden Bedingungen oder an einer zu geringen verwendeten Konzentration der Probe bei der Messung lag. Die Überprüfung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 159 zeigt jedoch, dass eine leichte Verschiebung der Signale der Protonen in *ortho*- und links (näher am [2.2]Paracyclophanrückgrat) in *meta*-Stellung zum Pyridinstickstoff und eine deutliche Verschiebung des sich rechts (weiter weg vom [2.2]Paracyclophanrückgrat) in *meta*-Stellung befindlichen Protons zum Pyridinstickstoff ins Tieffeld stattgefunden hat. Dies deutet auf eine erfolgreiche Komplexbildung hin. Die Signale der Protonen des [2.2]Paracyclophans lassen bis auf das in *ortho*-Position keinerlei Verschiebung erkennen, wobei letzteres eine

Hochfeldverschiebung aufweist. Der Silber(I)-Komplex konnte nun durch Zugabe von elementarem Iod weiter zu dem gewünschten chiralen  $[N-I-N]^+$  Derivat umgesetzt werden. ESI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, dass neben dem einfach geladenen Komplex bei  $m/z = 565,114$   $[37+I]^+$  zwei kleinere Signale bei  $m/z = 439,217$   $[37+H]^+$  und  $m/z = 461,199$   $[37+Na]^+$  für den „freien“ Liganden zu finden sind. Durch Untersuchung der  $^1H$ -NMR-Spektren ist im Vergleich zu dem Silber(I)-Komplex eine starke Verschiebung aller Signale ins Tieffeld zu erkennen (siehe Abbildung 159). Hier veränderte sich das Spektrum nach längerer Verweildauer bei einer Temperatur von 25 °C nicht. Dies deutet darauf hin, dass die Methylgruppe am Pyridin einen stabilisierenden Effekt auf den Iod(I)-Komplex hat. Dies steht im Einklang mit den vorher beschriebenen Ergebnissen von *Carlsson*.<sup>[247]</sup>

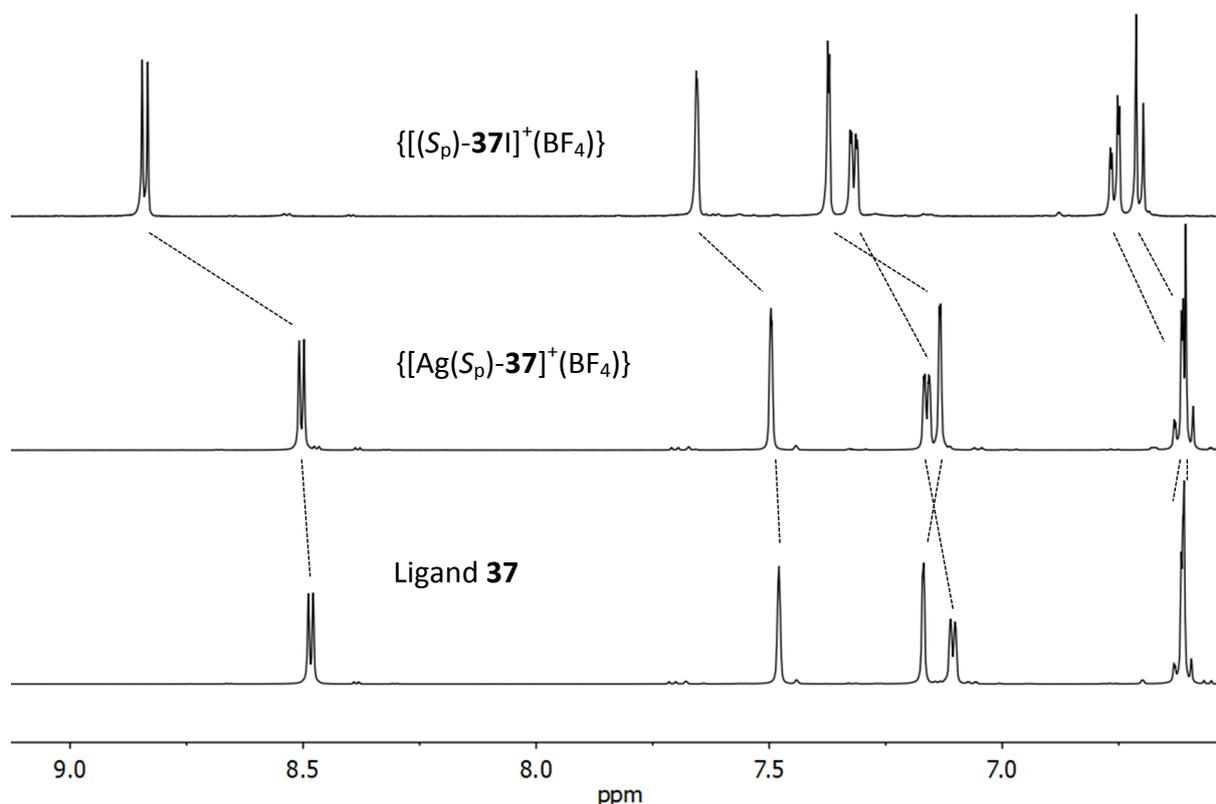
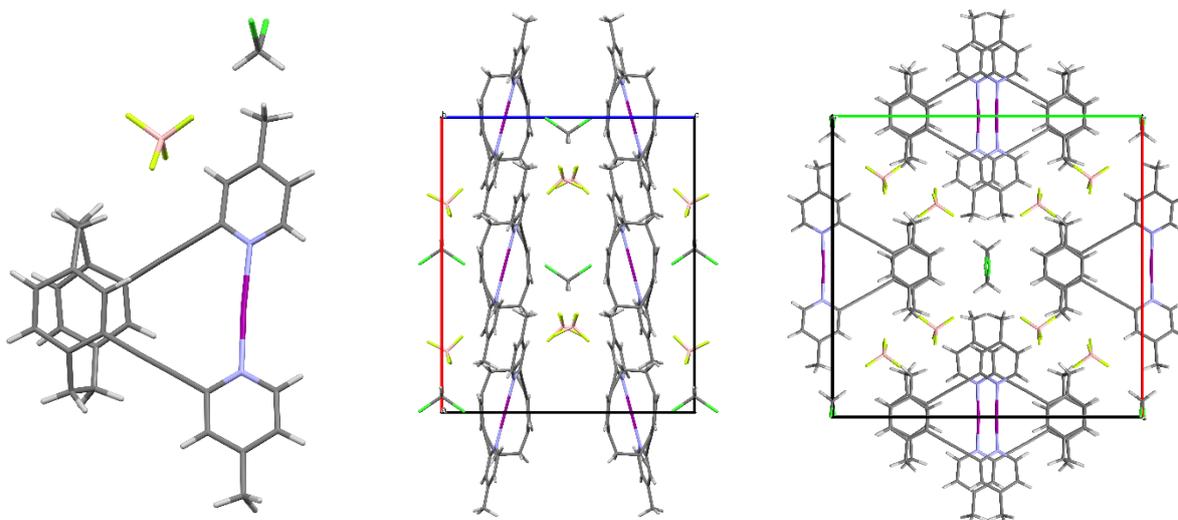


Abbildung 159: Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren bei 298 K in Dichlormethan- $d_2$ . Von oben nach unten:  $\{[(R_p)\text{-} oder (S_p)\text{-}37I]^+(BF_4)\}$  nach 15 Minuten (499 MHz),  $\{[Ag(R_p)\text{-} oder (S_p)\text{-}37]^+(BF_4)\}$  nach 2 Stunden (500 MHz), Ligand **37** (500 MHz).

Von dem  $[N-I-N]^+$  Derivat des Liganden **37** konnte ein für die Einkristallstrukturanalyse vermessbarer Einkristall durch langsame Dampfdiffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanlösung des Komplexes erhalten werden. Danach kristallisiert der Komplex in der orthorhombischen Sohncke-Raumgruppe  $C222_1$  und zeigt eine lineare und symmetrische Anordnung des Iodoniumions zwischen den zwei Pyridineinheiten der [2.2]Paracyclophaneinheit. Die asymmetrische Einheit enthält einen Iod(I)-Komplex, ein

Dichlormethanmolekül und das Tetrafluoroboratanion. Beide zeigen weder eine Koordination an die Pyridineinheit noch an das Iodoniumion und befinden sich entlang der *c*-Achse in Taschen zwischen den Komplexeinheiten. Die Dichlormethanmoleküle befinden sich alternierend nach links und rechts zeigend in der Mitte von vier Komplexeinheiten. Die Tetrafluoroboratanionen spannen leicht versetzte Ebenen entlang der Achse *b* auf, dessen Ecken sich entlang Achse *c* jeweils zwischen zwei Komplexeinheiten befinden. Hierbei konnte die (*S<sub>p</sub>*)-Konfiguration des eingesetzten Edukts ((*S<sub>p</sub>*)-4,12-Diformyl[2.2]paracyclophan)<sup>[106]</sup> anhand der Kristallstruktur des Liganden bestätigt werden.



**Abbildung 160:** Verschiedene Darstellungen der Kristallstruktur des Iodoniumkomplexes mit Ligand (*S<sub>p</sub>*)-37. Links: Asymmetrische Einheit, Mitte: Blick entlang der *b*-Achse, rechts: Blick entlang der *c*-Achse. Raumgruppe:  $C22_1$ . Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff, dunkelviolet – Iod, gelb – Fluor, rosa – Bor, grün – Chlor.

Mit  $[31+I]^+$  und  $[37+I]^+$  konnten so zwei neue chirale Iodoniumkomplexe hergestellt und charakterisiert werden. Die Variation der Substituenten (4-Methyl oder Wasserstoff) am Pyridinring erlaubt es, Einfluss auf die Stabilität des Iodoniumions zu nehmen. Der Einfluss der Anionen ist noch nicht abschließend geklärt, könnte aber ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Beide Variationen könnten genutzt werden, um Transferreaktionen des Iodoniumions zu regulieren.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit ist in vier große Fragestellungen aufgeteilt. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit, wurden diese weitestgehend beantwortet und sollen in diesem Kapitel zusammen mit daraus resultierten neuen Themenstellungen vorgestellt werden.

- I. Kann eine definierte planare chirale Konfiguration eine bestimmte axial chirale Konfiguration einer Aryl-Aryl-Bindung am [2.2]Paracyclophanrückgrat induzieren?

Es wurden verschiedene Substituenten unterschiedlicher Größe verwendet und die synthetisierten Verbindungen mittels NMR-Experimenten, HPLC und ECD-Spektroskopie untersucht. Neben den bisher schon von *Pyka* synthetisierten racemischen Verbindungen **2** und **3**<sup>[105]</sup> konnten im Rahmen dieser Arbeit auch die enantiomerenreinen Verbindungen dargestellt werden. Die Chromatogramme der HPLC-Trennungen zeigten keinerlei Hinweise auf eventuelle Diastereomere. Anhand von NOESY- und HOESY-NMR-Spektren war die Bestimmung der räumlichen Anordnung der Substituenten möglich. Beide Substituenten zeigten weg vom Innenraum des [2.2]Paracyclophans, wodurch eine freie Rotation der [2.2]Paracyclophan-Aryl-Bindung gehindert und die Zielverbindungen jeweils nur in einer einzigen symmetrischen out-out-Konfiguration vorlagen (siehe Abbildung 161).

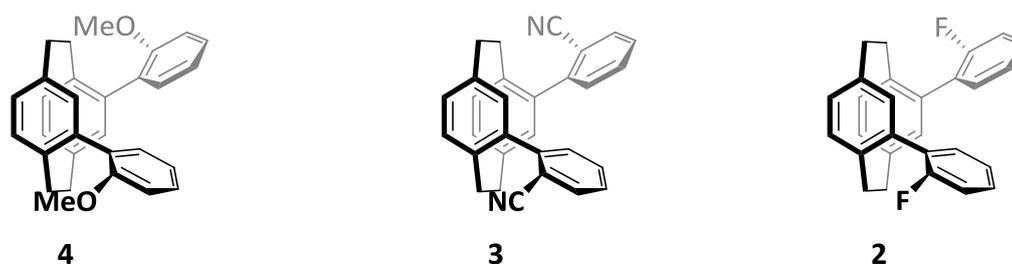


Abbildung 161: Darstellungen der racemischen symmetrischen Verbindungen in der out-out-Konfiguration.

Einen weiteren Einblick in die Stereoselektivität der Kupplungsreaktion wurde durch die Einkristallstrukturanalysen von **2**, **3** und **4** gewährt (siehe Abbildung 162). Daraus wurde ersichtlich, dass wahrscheinlich durch inter- und intramolekulare CH- $\pi$ -Wechselwirkungen jeweils bestimmte Konformere bei gegebener out-out-Konfiguration kristallisierten. Tatsächlich übt das planar chirale [2.2]Paracyclophangerüst eine sehr effiziente Kontrolle hinsichtlich der hochgradig diastereoselektiven Bildung von zusätzlichen stereogenen Achsen aus, die letztlich zur hochselektiven Bildung von out-out-Konfigurationsisomeren führt.

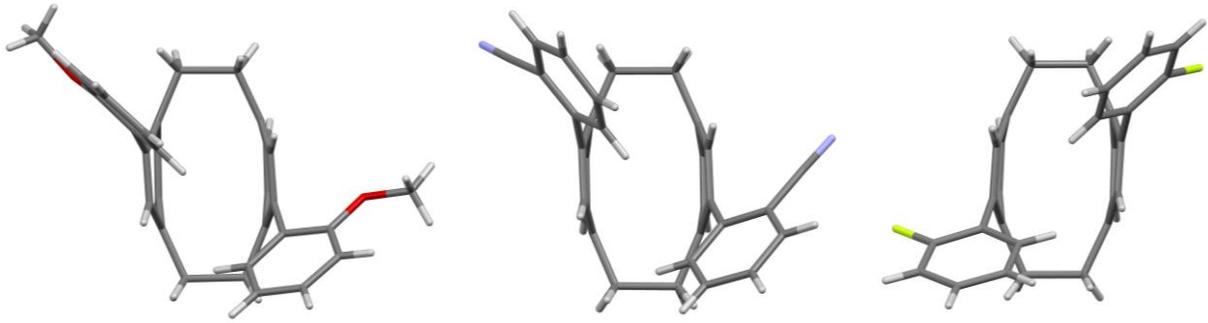


Abbildung 162: Kristallstrukturen mit seitlicher Sicht in den Innenraum des [2.2]Paracyclophangerüsts von links nach rechts 4, 3 und 2. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, rot - Sauerstoff, grün – Fluor, weiß – Wasserstoff.

- II. Kommt es bei der Selbstorganisation von metallosupramolekularen Aggregaten aufgrund der planaren Chiralität der eingesetzten Liganden zu chiralen Selbstsortierungseffekten?

a) Aggregate der Diisocyan- und Dicyan-Liganden

In dem zweiten Teil dieser Arbeit wurden sieben verschiedene Liganden mit unterschiedlichen Substitutionsmustern (*pseudo-ortho* und *pseudo-meta*), verschiedenen Metallbindungsmotiven und verschiedenen Abständen zwischen den Metallbindungsmotiven und dem chiralen Rückgrat synthetisiert. Bis auf Ligand **15** wurden alle Liganden und ihre Vorstufen via HPLC in ihre Enantiomere getrennt und ihre absolute Konfiguration bestimmt. Anschließend wurden alle Liganden, sofern möglich, in enantiomerenreiner und racemischer Form, mit dem *cis*-geschützten Palladium(II)salz [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> in einer 1:1-Stöchiometrie umgesetzt, um metallosupramolekulare Komplexe der Zusammensetzung {[Pd<sub>n</sub>(dppp)<sub>n</sub>(Ligand)<sub>n</sub>](OTf)<sub>2n</sub>} zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Komplexierungen für die Liganden mit dem *pseudo-ortho* und *pseudo-meta* Substitutionsmuster sind in den Tabelle 7 und 8 zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Komplexierungsexperimente der *pseudo-ortho* disubstituierten Liganden. Die Wasserstoffatome und Gegenionen wurden zur Übersichtlichkeit entfernt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium, weiß – Wasserstoff.

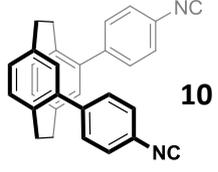
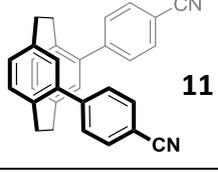
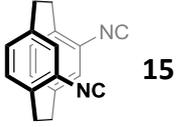
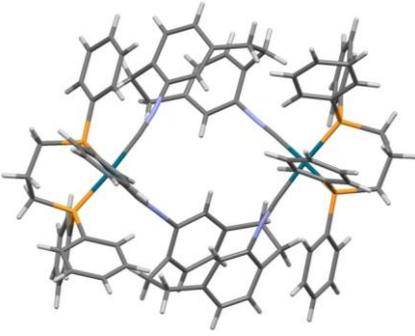
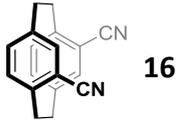
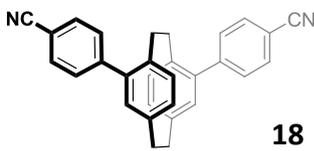
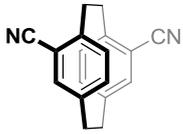
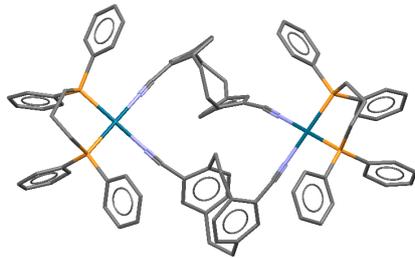
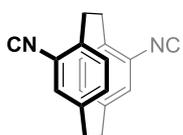
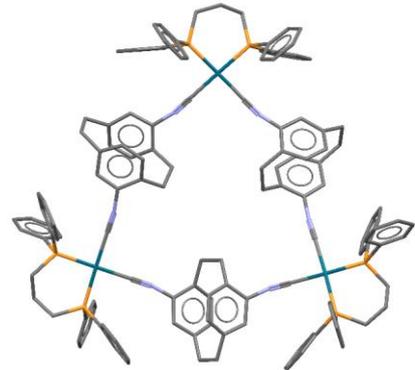
<i>pseudo-ortho</i> disubstituierte Liganden		
Ligand	Kristallstrukturen und Zusammensetzung	chirale Selbstsortierung
 <p>10</p>	2:2	vollständiges <i>narcissistic self-sorting</i>
 <p>11</p>	2:2	vollständiges <i>narcissistic self-sorting</i>
 <p>15</p>	 <p>Kristallstruktur  <math>\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{S}_p)\text{-15}\}](\text{OTf})_4\}</math></p>	bevorzugt <i>narcissistic self-sorting</i> (wahrscheinlich homochiral 2,5-fach favorisiert)
 <p>16</p>	wahrscheinlich 2:2	wahrscheinlich vollständiges <i>narcissistic self-sorting</i>

Tabelle 8: Zusammenfassung der Komplettierungsexperimente der *pseudo-meta* disubstituierten Liganden. Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit entfernt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium, weiß – Wasserstoff.

<i>pseudo-meta</i> disubstituierte Liganden		
Ligand	PM3-berechnete Strukturen und Zusammensetzung	Chirale Selbstsortierung
 <p><b>18</b></p>	<p>2:2</p>	<p><i>social self-sorting</i></p>
 <p><b>20</b></p>	 <p>2:2-Aggregat [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)-<b>20</b>]<sub>2</sub>.</p>	<p>vollständiges <i>social self-sorting</i></p>
 <p><b>23</b></p>	 <p>3:3-Aggregat [Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>{(R<sub>p</sub>)-<b>23</b>]<sub>3</sub></p>	<p>bevorzugt <i>narcissistic self-sorting</i> (homochiral fünffach favorisiert)</p>

Für die Liganden (*rac*)-**16** und (*rac*)-**18** konnte bisher keine abschließende Bewertung getroffen werden. Durch die Interpretation der Ergebnisse ergab sich zwar bei beiden eine Tendenz zu einem 2:2-Aggregat, welches für (*rac*)-**18** im Sinne eines *social self-sortings* und für (*rac*)-**16** im Sinne eines *narcissistic self-sortings* aggregiert; ein endgültiger Beweis konnte jedoch aufgrund fehlender Einkristalle bislang noch nicht erfolgen. Anhand des Vergleichs der anderen Liganden kann geschlussfolgert werden, dass das Selbstsortierungsverhalten abhängig von der Bindungsstärke des Metallbindungsmotives ist, solange dieses nicht weit von dem chiralen Rückgrat entfernt ist. Der größere Bindungswinkel ermöglicht zusätzlich bei direktem Vergleich der zwei Bindungsmotive eine Variation der Aggregatgröße. Auch mit gleichem Winkel, aber unterschiedlichen Bindungsmotiven der Liganden **20** und **23** konnten

so 2:2- und 3:3-Aggregate mit unterschiedlichem Selbstsortierungsverhalten erhalten werden. Dennoch konnte eine Gemeinsamkeit der Liganden **20** und **23** bei der Kristallisation der enantiomerenreinen Komplexlösungen beobachtet werden. Beide bildeten statt der erwarteten diskreten Aggregate isostrukturelle Koordinationspolymere folgender Zusammensetzung:  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(R_p)\text{-23}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  und  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(S_p)\text{-23}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  im kristallinen Festkörper.

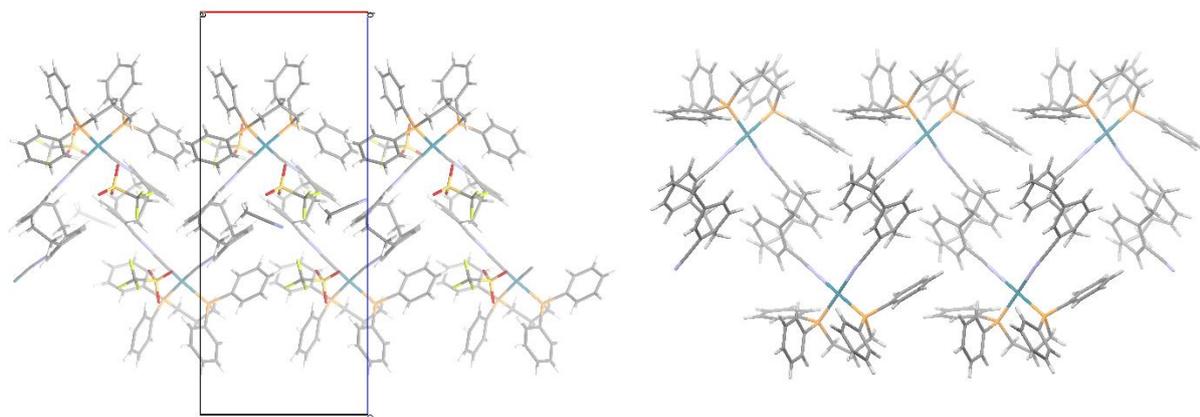


Abbildung 163: Links ist die Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(R_p)\text{-23}\}]_n(\text{OTf})_n\}$  mit Blick entlang der b-Achse auf den Polymerstrang mit den Anionen und Acetonitrilmolekülen gezeigt. Rechts ist die Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}_n(\text{dppp})_n\{(S_p)\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_n\}$  mit Blick auf einen Polymerstrang ohne Anionen und Lösungsmittelmolekülen gezeigt. Die Wasserstoffatome wurden zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, orange – Phosphor, petrol – Palladium, rot – Sauerstoff, grün – Fluor.

#### b) Aggregate des Bis(pyridyl)-Liganden

Der in Abbildung 164 dargestellte Ligand **26** bildete mit  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  metallocupramolekulare Aggregate mit einer  $\text{M}_4\text{L}_8$ -Zusammensetzung. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch nur breite, wenig definierte Signale, die die Zuordnung einer der drei vorgestellten Strukturtypen erschwerte (Abbildung 165). Um die erhaltene Struktur abschließend zu charakterisieren, ist beispielsweise das Einbringen eines Moleküls oder Anions in die Kavität des Aggregates möglich. Mit einem kleineren Hohlraum würde wahrscheinlich die Signalschärfe zunehmen und deren Interpretation erleichtert werden. Dies könnte jedoch auch auf Grund eines Templateffektes zu einem anderen Aggregat führen.

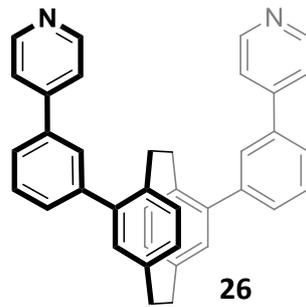


Abbildung 164: *Pseudo-meta* 4,15-Bispyridylligand (*rac*)-26.

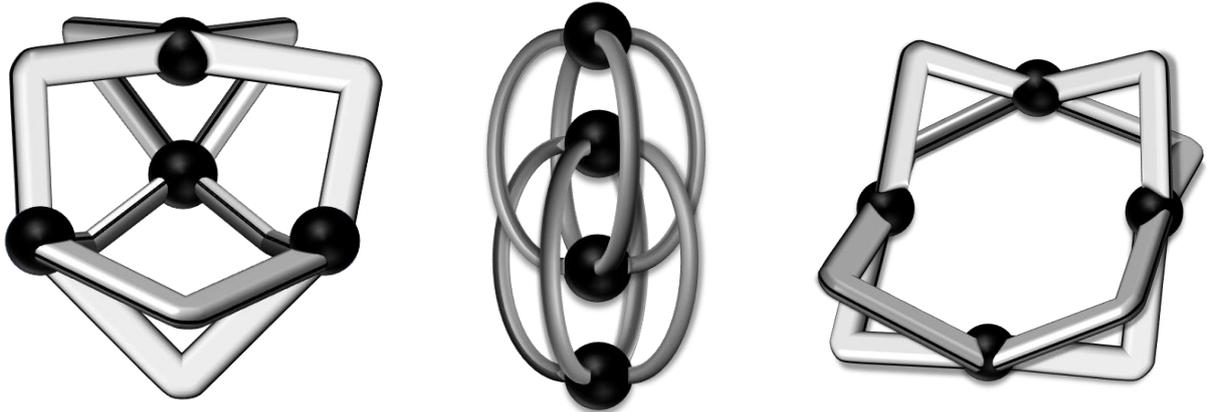


Abbildung 165: Schematische Darstellung der drei möglichen  $M_4L_8$ -Formationen. Links der  $D_2$  symmetrische Tetraeder, in der Mitte der  $D_4$  symmetrische Doppelkäfig bestehend aus zwei ineinander gesteckten  $M_2L_4$ -Käfigen und rechts die  $D_4$  symmetrische „Donutform“.

c) Aggregate des Bis(terpyridyl)-Liganden

Der Ligand **30** bot mit seinem *pseudo-ortho* Substitutionsmuster und den Terpyridinbindungseinheiten die Möglichkeit zweidimensionale Strukturen aufzubauen (Abbildung 166).

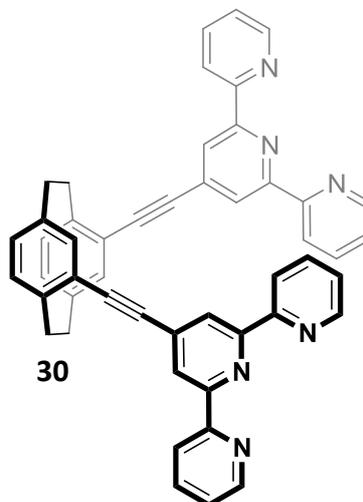


Abbildung 166: *Pseudo-ortho* 4,12-Bisterpyridylligand (*rac*)-30.

Mit verschiedenen Metallsalzen wie Zink(II)salze, Eisen(II)tetrafluoroborat und Cadmium(II)nitrat sollten analog zu dem literaturbekannten achiralen 1,2-Bis(2-(2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)ethinyl)benzol 3:3- oder 4:4-Aggregate ausgebildet werden (Abbildung 167).

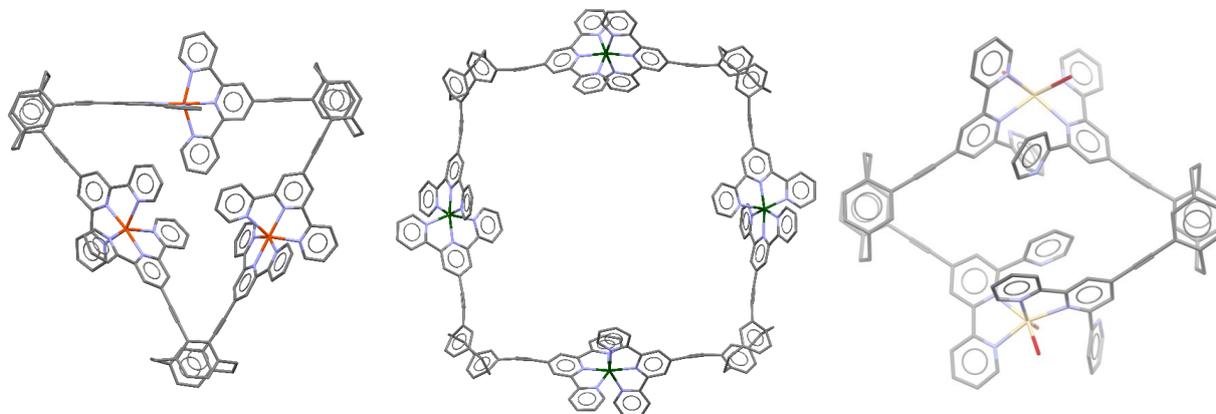


Abbildung 167: PM3-minimierte Strukturen der supramolekularen Drei-, Vierecke und einem 2:2-Aggregat. Links: Dreikerniges Aggregat  $[\Delta\Delta\Delta\text{-Fe}_3\{(R_p)\text{-30}\}_3]$ . Mitte: Vierkerniges Aggregat  $[\Delta\Delta\Delta\Delta\text{-Zn}_4\{(rac)\text{-30}\}_4]$ . Rechts: Zweikerniges Aggregat  $[\Delta\Delta\text{-Cd}_2\{(R_p)\text{-30}\}_2]$  mit vier Wassermolekülen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, dunkelorange – Eisen, dunkelgrün – Zink, gelb – Cadmium, rot – Sauerstoff.

Der Einsatz von Zink(II) und Fe(II) zeigte stets die Bildung von 3:3- und 4:4-Aggregaten, wobei letztere immer nur als Nebenprodukt gebildet werden. Im Falle von Zink(II) wurde mit dem enantiomerenreinen Liganden eine diastereoselektive Komplexierung unter Bildung eines Aggregates mit gleich konfigurierten Metallzentren beobachtet. Um die tatsächliche Konfiguration des Zink(II)zentrums zu bestimmen, könnten ECD-Spektren aufgenommen werden, obwohl die Konfigurationsbestimmung von Diastereomeren schwieriger als die Bestimmung von Enantiomeren ist. Der racemische Ligand bildete verschiedenste Stereoisomere, die bisher nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Mit Fe(II) wurden mit dem enantiomerenreinen Liganden mehrere Stereoisomere erhalten, die auf Grund der Überlagerung von 3:3- und 4:4-Aggregaten allerdings ebenfalls nicht zweifelsfrei zugeordnet werden konnten. Die Reaktion des Liganden  $(R_p)\text{-30}$  mit Cadmium(II)nitrat-tetrahydrat in einem Verhältnis von 1:1 zeigte statt der Bildung der vermuteten 3:3- oder 4:4-Aggregate die von deutlich kleineren 2:2-Aggregaten, die teilweise deutlich breitere Signale zeigten (siehe Abbildung 167, rechts). Dies könnte auf ein schnelles Gleichgewicht von verschiedenen Stereoisomeren mit unterschiedlich konfigurierten Cadmium(II)ionen hindeuten, die auf Grund eines schnellen Austauschs von Wassermolekülen als Liganden unter den Reaktionsbedingungen entstehen.

III. Können chirale Mehrkomponentenkomplexe aus den vorher eingesetzten planar chiralen Liganden untereinander oder durch Kombination mit achiralen Liganden generiert werden?

a) Chirale Liganden untereinander

Nachdem die Komplexierungen der Liganden untereinander untersucht wurden, erfolgte die Komplexierung der enantiomerenreinen *pseudo-ortho* substituierten Cyanliganden **11** mit den Isocyanliganden **10** in einer 1:1-Stöchiometrie mit  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (siehe Abbildung 168). Schon nach kurzer Zeit zeigte sich die Bildung des 2:2-Aggregates des stärker an Palladium(II) bindenden Liganden **10**. Cyanligand **11** hingegen zeigte keine Übereinstimmung mit den vorherigen Experimenten, noch mit dem „freien“ Liganden. Allerdings konnte bisher keine abschließende Charakterisierung der Spezies mit der bisher verwendeten Analytik stattfinden. Diese könnte hier nur durch Einkristallstrukturanalyse erfolgen.

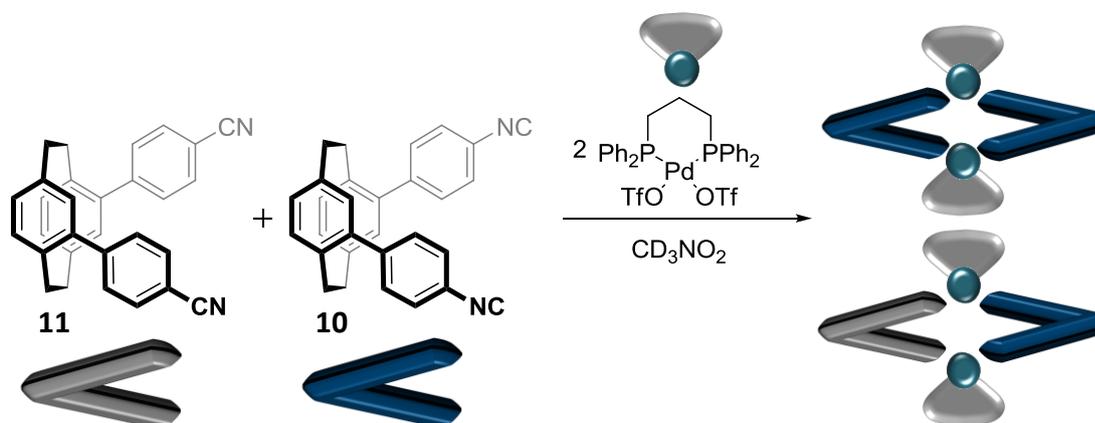


Abbildung 168: Kreuzkomplexierungsexperimente der Liganden ( $S_p$ )-**11** und ( $S_p$ )-**10** mit verschiedenen Aggregaten.

Die gleiche Vorgehensweise ließ sich auch auf die enantiomerenreinen *pseudo-meta* substituierten Liganden Cyanliganden **20** und Isocyanliganden **23** übertragen. Auch hier zeigte sich schon nach kurzer Zeit die Bildung des 3:3-Aggregates des stärker an Palladium(II) bindenden Isocyanliganden **23**. Cyanligand **20** hingegen zeigte keine Übereinstimmung mit den vorherigen Einzelexperimenten. Durch Erwärmen der Lösung auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für 21 Tage wurde selektiv nur noch diese Spezies erhalten. Das Integralverhältnis dieser Spezies zum quasi externen Standard zeigte keine Veränderung, was die Bildung einer heteroleptischen Spezies ausschließt und auf eine Polymerisierung der Diisocyan-Spezies hindeutet. Auch hier

konnte keine abschließende Charakterisierung der Spezies mit der verwendeten Analytik erfolgen. Es kommt erschwerend hinzu, dass für die Liganden mit einem Bindungswinkel von  $120^\circ$  meist nur Koordinationspolymere bei der Kristallisation erhalten wurden.

Mit der Vielzahl an Liganden ist die Aggregation zu verschiedenen heteroleptischen Komplexen denkbar. Die vorher beschriebenen Kreuzexperimente der Cyan- und Isocyanliganden stellen lediglich einen Bruchteil der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten dar. Neben den Kreuzexperimenten von Liganden mit gleichem Substitutionsmuster des [2.2]Paracyclophans sind auch solche mit *pseudo-ortho* und *pseudo-meta* Liganden miteinander denkbar (siehe Abbildung 169). Auf Grund der unterschiedlichen Winkel der *pseudo-meta* und *pseudo-ortho* Liganden werden dabei wahrscheinlich bevorzugt homoleptische Aggregate im Sinne eines *narcissistic self-sortings* entstehen.

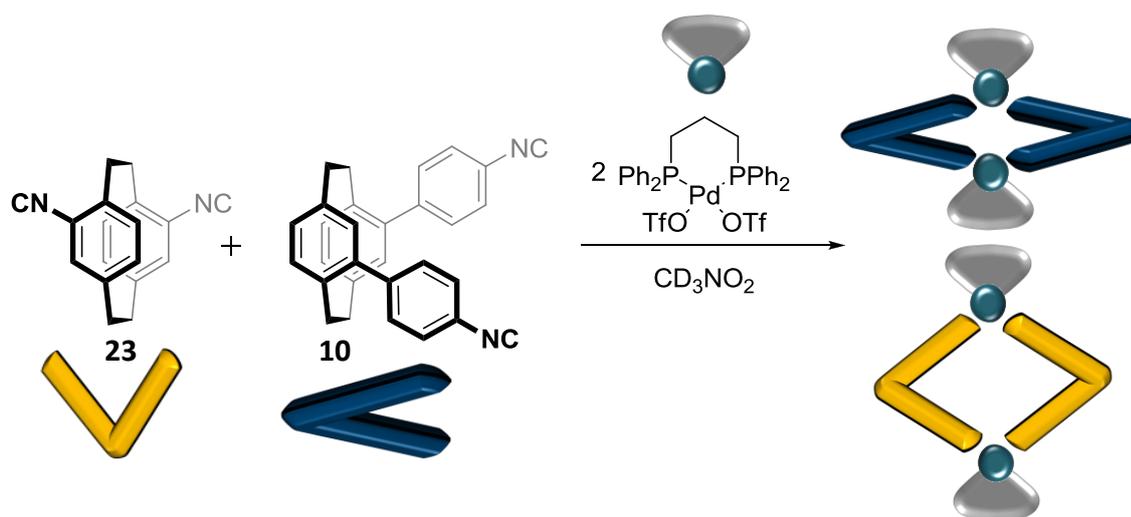


Abbildung 169: Kreuzkomplexierungsexperiment der Liganden ( $S_p$ )-**23** und ( $S_p$ )-**10** mit verschiedenen Aggregaten.

Die gezielte Synthese von heteroleptischen Aggregaten im Sinne eines *social self-sortings* findet sich tatsächlich deutlich seltener in der Literatur, was darauf zurückzuführen ist, dass diese im Allgemeinen schwieriger darzustellen sind. Von den in dieser Arbeit synthetisierten Liganden bietet sich vor allem Ligand **30** für solche Studien an. Dieser könnte zum Beispiel mit den vorgestellten *pseudo-ortho* oder den *pseudo-meta* Liganden im Verhältnis 1:1 mit zwei Teilen  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  zu heteroleptischen 2:2:4-Aggregaten führen. In Abbildung 170 ist exemplarisch die Bildung eines solchen heteroleptischen Aggregates mit Ligand ( $R_p$ )-**30** und Ligand ( $S_p$ )-**23** dargestellt. Neben den in dieser Arbeit synthetisierten Cyan- und Isocyanliganden sollten auch die von Meyer-Eppler synthetisierten

[2.2]Paracyclophanliganden mit Pyridinbindungseinheiten<sup>[63]</sup> für den Aufbau von heteroleptischen Aggregaten mit Ligand **30** verwendbar sein. Neben dem Aggregationsverhalten ist auch der Prozess der chiralen Selbstsortierung äußerst interessant, da die durch das [2.2]Paracyclophan eingebrachte „Stufe“ eventuell Einfluss auf die Bildung des Aggregates ausübt.

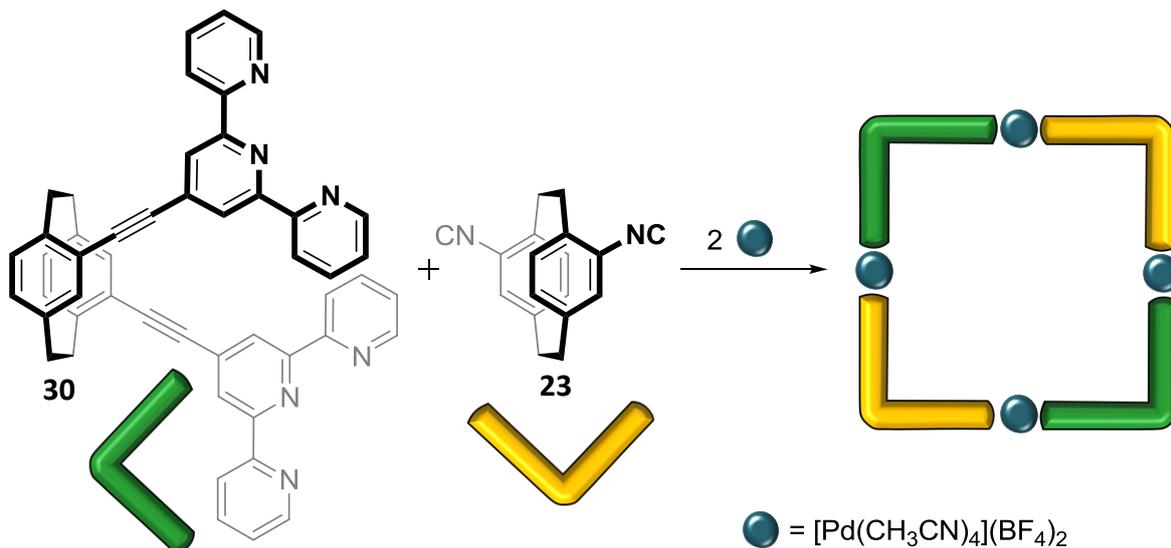


Abbildung 170: Kreuzkomplexierungsexperiment der Liganden (*R<sub>p</sub>*)-**30** und (*R<sub>p</sub>*)-**23** zum einem heteroleptischen Aggregat.

b) Kombination von chiralen und achiralen Liganden

Der chirale Ligand **31** sollte als *trans*-Analogon zu den bereits vorher beschriebenen *cis*-geschützten Palladium(II)einheiten eingesetzt werden (siehe Abbildung 171).

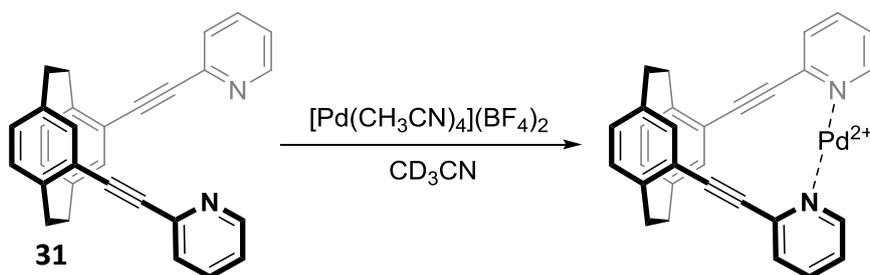


Abbildung 171: Synthese des stabilen 1:1-Aggregates [Pd(**31**)]<sup>2+</sup>.

Da sich nun zwei freie Koordinationsstellen in *trans*-Stellung befinden, sind mit geeigneten verbrückenden Liganden metallomakrozyklische Aggregate denkbar. Durch simple Zusammengabe der Komponenten konnten diese heteroleptischen Aggregate jedoch nicht beobachtet werden; es bildeten sich lediglich homoleptische Aggregate im Sinne eines *narcissistic self-sortings* (siehe Abbildung 172). Die Präorganisation des Liganden **31** mit

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  zu  $[\text{Pd}(\mathbf{31})]^{2+}$  stellte sich als sehr hilfreich heraus, um heteroleptische metallomakrozyklische Aggregate zu bilden. Die Präorganisation und anschließende Zugabe des verbrückenden Liganden **33** zeigte bei kurzen Reaktionszeiten unter 25 °C die Bildung eines metallomakrozyklischen 3:3:3-Aggregates. Dieses war nur bei –20 °C stabil und lagerte bei höheren Temperaturen zu den homoleptischen Aggregaten  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$  und  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$  im Sinne eines *narcissistic self-sortings* um (siehe Abbildung 172).

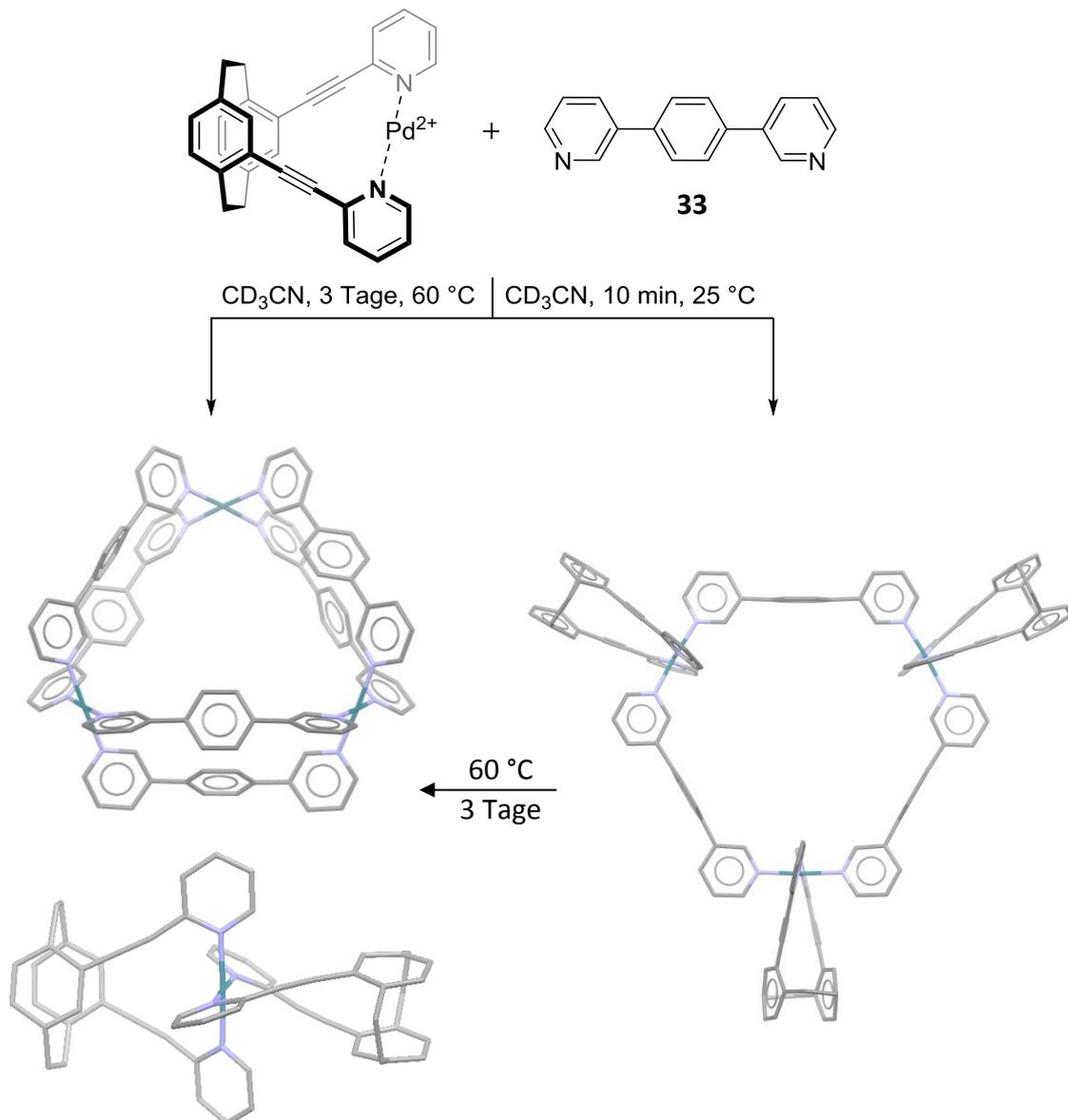


Abbildung 172: Schematische Darstellung der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Aggregationen. Rechts: PM3-minimierte Struktur des heteroleptischen metallosupramolekularen 3:3:3-Aggregates  $[\text{Pd}_3(\mathbf{31})_3(\mathbf{33})_3]$ . Links: Homoleptische Aggregate dargestellt durch die PM3-minimierte Struktur des  $\text{Pd}_4(\mathbf{33})_8$ -Tetraeders (oben) und die Kristallstruktur von  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$  (unten). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium.

Ein weiterer verbrückender Ligand wurde ebenfalls getestet, zeigte jedoch nur die Ausbildung homoleptischer  $\text{Pd}(\mathbf{31})_2$  und  $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$  beziehungsweise  $\text{Pd}_4(\mathbf{32})_8$  Aggregate im Sinne eines *narcissistic self-sortings* (siehe Abbildung 173).

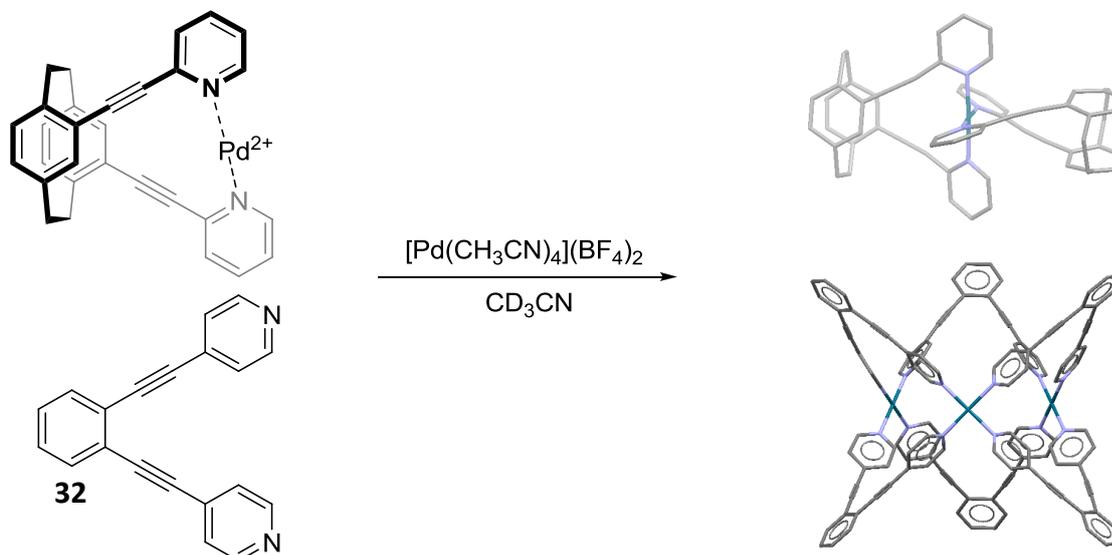


Abbildung 173: Schematische Darstellung der 1:1:1-Mischung von  $[\text{Pd}\{(\text{R}_p)\text{-31}\}]^{2+}$  und Ligand **32**. Es entsteht  $\{(\text{R}_p)\text{-31}\}_2\text{Pd}$  (als Kristallstruktur abgebildet) und ein ähnlicher Komplex zu  $\text{Pd}_3(\mathbf{32})_6$  (PM3-minimierte Struktur). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, petrol – Palladium.

Erste Stabilisierungsversuche durch das Einbringen sterisch anspruchsvoller Methylgruppen, die eine Selbstaggregation nach dem vorher vorgestellten Konzept nach *Fujita* (siehe Abbildung 9, Kapitel 1.2) verhindern sollten, führten jedoch weder durch Variation des Liganden **31** noch durch Variation des verbrückenden Liganden **33** zu den gewünschten heteroleptischen Komplexen. Wahrscheinlich auf Grund des zu groß gewordenen sterischen Anspruchs der Liganden. Dennoch könnte dieses Konzept für die Stabilisierung der heteroleptischen metallosupramolekularen Makrozyklen genutzt werden.

Statt der Methylgruppen wären auch andere Gruppen denkbar, die zwar die Selbstaggregation verhindern, aber dennoch eine Aggregation mit dem jeweils anderen Liganden zulassen würden. Hier bieten sich zum einen Trifluoromethylgruppen in zum Beispiel 4-Position am Pyridinring oder perfluorierte Pyridinreste an, die auf Grund ihrer elektronenziehenden Eigenschaften, die Ausbildung heteroleptischer Aggregate mit elektronenreicheren Liganden enthalpisch begünstigen sollten. Ein weiteres Beispiel existiert in der Literatur für den Austausch von unsubstituierten Liganden mit Liganden, die Amingruppen in *meta*-Position tragen, welcher vollständig abläuft. Befinden sich die funktionellen Gruppen in *ortho*-Position, wurden nur zwei statt vier mögliche unsubstituierte

Liganden in *cis*-Position ausgetauscht. <sup>[228]</sup> Im Fall von **31** wären die hinzukommenden Liganden jedoch immer in *trans*-Position zueinander, was eine direkte Übertragung des Konzepts erschwert. Die Stabilisierung der heteroleptischen metallosupramolekularen Makrozyklen könnte durch den Einsatz von zueinander komplementären Donor- und Akzeptor-Einheiten an den Liganden ermöglicht werden. Eine neue Möglichkeit wäre, einen der Liganden (zum Beispiel den Paracyclophanliganden) mit einer donierenden Eigenschaft auszustatten, welche durch elektronenschiebende Gruppen (zum Beispiel eine Amingruppe) in 2-Position des Pyridins eingeführt werden könnten. Der verbrückende Ligand würde hingegen mit einem Akzeptor (zum Beispiel eine Carbonylgruppe) versehen, welcher mit der Amingruppe in eine attraktive Wechselwirkung treten kann und den entstehenden Komplex stabilisiert (siehe Abbildung 174). Ähnlich wie bei der Nukleinbasenpaarung von Guanin und Cytosin könnte hier durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen komplementärer Substituenten das gewünschte metallomakrozyklische Aggregat entstehen und stabilisiert werden. Eine weitere Stabilisierung könnte durch Estergruppen mit verschiedenen langen Alkylketten, die den Hohlraum ausfüllen, erreicht werden.

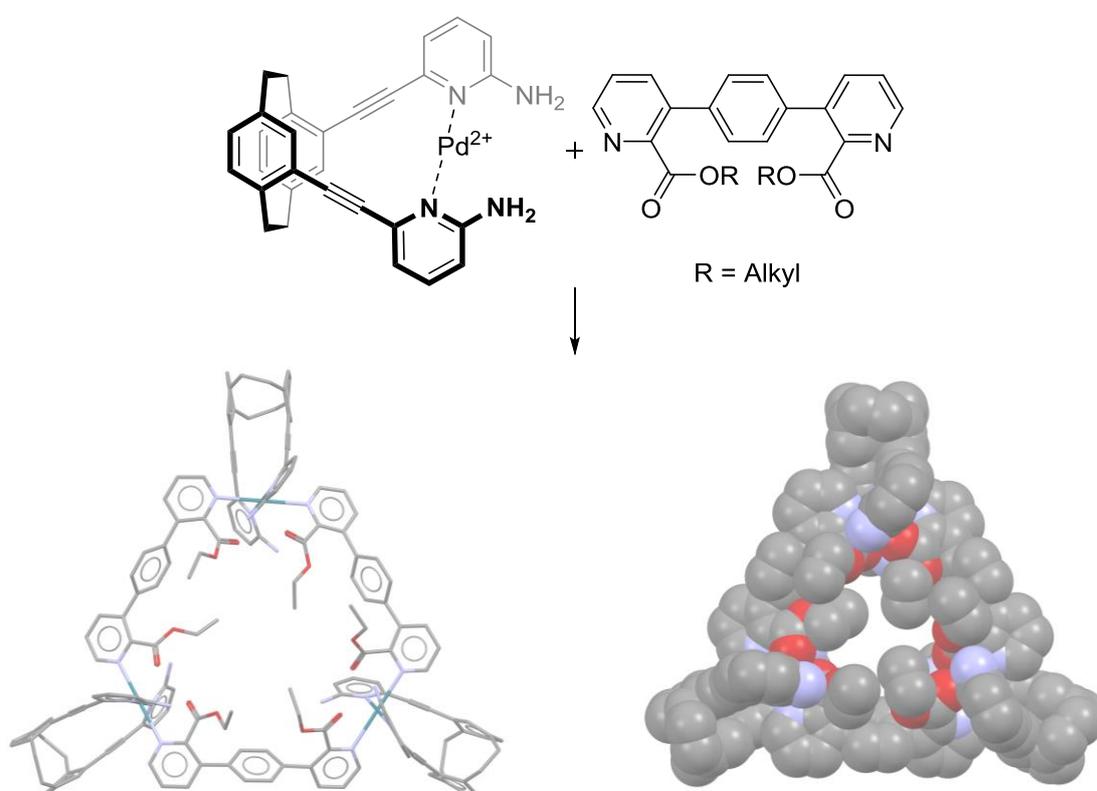


Abbildung 174: Darstellung eines metallomakrozyklischen 3:3:3-Aggregates mit den modifizierten Donor-Akzeptor-Liganden. PM3-minimierte Struktur, zur Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, violett – Stickstoff, rot – Sauerstoff, petrol – Palladium.

Eine weitere Idee könnte die Verwendung von topologischen Einschränkungen nach dem Konzept von *Sauvage* und *Lehn* sein.<sup>[227]</sup> So könnte der chirale Ligand beispielsweise wie in Abbildung 175 variiert werden, dass sich ein 2:1-Komplex mit Palladium(II) nicht mehr ausbilden kann.

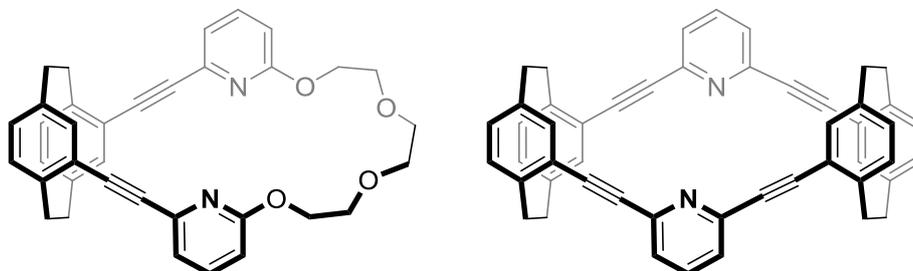


Abbildung 175: Zwei mögliche Ligandenvariationen nach dem Konzept von *Sauvage* und *Lehn* einer topologischen Einschränkung.<sup>[227]</sup> Der rechts gezeigte Ligand ist achiral.

#### IV. Kann eine Stabilisierung von Iodoniumionen in einer chiralen Umgebung erfolgen?

Im Verlaufe der Reaktionen zum Aufbau der vorgestellten metallomakrozyklischen Aggregate wurde der Silber(I)-Komplex  $[\text{Ag}+\mathbf{31}]^+$  des Liganden **31** synthetisiert. Durch Zugabe von elementarem Iod wurde daraus der Iod(I)-Komplex dargestellt. Auf Grund des chiralen [2.2]Paracyclophanrückgrates könnten stereoselektive Additionen des Iodoniums an prochirale Zentren erfolgen und den Transfer, welcher für achirale Reagenzien schon bekannt ist,<sup>[233,247]</sup> erweitern. Um das Iodonium im Hinblick auf eine stereoselektive Variante selbst oder dessen Transfer zu beeinflussen, wurde auch noch ein modifizierter Ligand hergestellt und zur Bildung des Iodoniumkomplexes eingesetzt. Der in Abbildung 176 dargestellte modifizierte Ligand **37** trägt eine Methylgruppe in 4-Position, welche die elektronischen Eigenschaften des Liganden im Vergleich zu Ligand **31** verändert. Auch dieser Ligand komplexiert Silber(I)salze und reagiert unter Zugabe von elementarem Iod zu dem gewünschten Iod(I)-Komplex. Mit  $[\mathbf{31}+\text{I}]^+$  und  $[\mathbf{37}+\text{I}]^+$  sind so nun zwei neue chirale Iodoniumionen bekannt. Ein Vergleich der beiden zeigt, dass die Stabilität des Iod(I)-Komplexes durch die Methylgruppe am Pyridinring zunimmt. Seine Kristallstruktur ist in Abbildung 176 dargestellt. Der Einfluss verschiedener Anionen wurde ebenfalls studiert, führte bisher jedoch noch zu keiner abschließenden Aussage zur Tendenz der Stabilität.

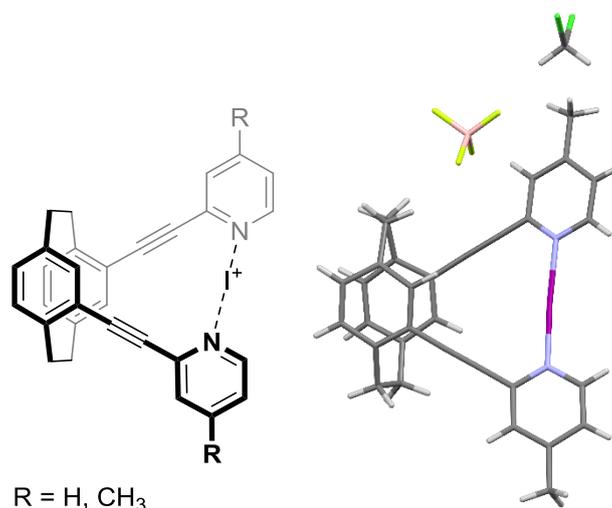


Abbildung 176: Darstellung der zwei neuen chiralen Iodoniumquellen  $[31+I]^+$  und  $[37+I]^+$ . Rechts ist die Kristallstruktur von  $[(S_p)-37+I]^+$  dargestellt. Farbschema: Grau – Kohlenstoff, weiß – Wasserstoff, violett – Stickstoff, dunkelviolett – Iod, gelb – Fluor, rosa – Bor, grün – Chlor.

Die Variationen von Substituenten am Pyridinring und die Verwendung unterschiedlicher Anionen könnten für die Regulierung der Transferreaktion des Iodoniums genutzt werden. Um einen chiralen Transfer des Iodoniums zu erreichen beziehungsweise gegebenenfalls zu verbessern, bietet es sich an, verschiedene Substituenten in 6-Position des Pyridinringes einzubringen. Da große sterisch anspruchsvolle Gruppen wie *tert*-Butyl sich wahrscheinlich auch in 6-Position des Pyridinringes auf die Stabilität auswirken werden, könnten zusätzlich in 4-Position weitere Gruppen angebracht werden, die für die Feinjustierung der Stabilität des Liganden genutzt werden könnten (siehe Abbildung 177).

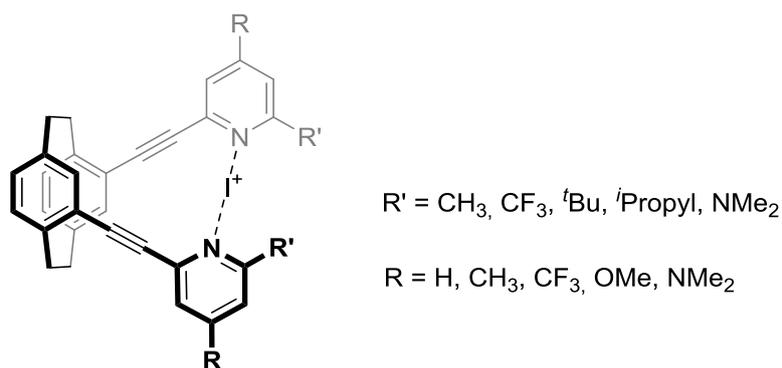


Abbildung 177: Darstellung möglicher Iod(I)-Komplexe mit verschiedenen Substituenten.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Angaben

#### *NMR Spektroskopie*

Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Spektren wurden entweder an einem Bruker Avance I 300 MHz, 400 MHz oder 500 MHz, Bruker Avance III HD 500 MHz oder 700 MHz Spektrometer aufgenommen.

Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY- (Correlated Spectroscopy), HMQC- (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), HMBC- (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) und NOESY-Spektren (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy). Die Auswertung erfolgte unter Verwendung der Software MestReNova NMR 8.0.1 der Firma Mestrelab Research. Die Messung der Diffusionskoeffizienten erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektren (Diffusion Ordered Spectroscopy) und anschließender Auswertung unter Verwendung der Software TopSpin 3.0 der Firma Bruker und der *Stokes-Einstein*-Gleichung.

Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden jeweils mit einem speziellen Einsatz (Coaxial Insert) gemessen, der die parallele Messung eines Standards ( $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{CF}_3\text{COOD}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ ) außerhalb der eigentlichen Probe zur Kalibrierung erlaubt.

#### *Massenspektrometrie*

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden bei EI-Messungen (Electron Impact) an einem MAT 90 oder MAT 95 XL der Firma Thermo Finnigan und bei ESI-Messungen (Electrospray Ionization) an einem micrOTOF-Q der Firma Bruker oder an der Orbitrap XL der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt.

#### *Dünnschichtchromatographie (DC)*

Reaktionen sowie der Verlauf säulenchromatographischer Reinigungen wurden mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Als stationäre Phase dienten DC-Platten der Firma Merck mit Kieselgel 60F<sub>254</sub>, Aluminiumoxid 60F<sub>254</sub> (neutral – Typ E) oder der Firma Macherey-Nagel mit RP-C18-W/UV<sub>254</sub>-Kieselgel. Die Detektion der Substanzen erfolgte mittels UV-Licht bei zwei verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda = 254 \text{ nm}$  und  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ).

### *Elementaranalyse*

Elementaranalysen wurden an einem Vario EL der Firma Heraeus durchgeführt.

### *Säulenchromatographie*

Die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an Kieselgel Si60 (Korngröße 40–63 µm) der Firma Merck, RP-C-18 (Korngröße 48–65 µm) der Firma Acros Organics oder Aluminiumoxid (activated, neutral, Brockmann Grade II) der Firma Alfa Aesar. Die jeweils verwendeten Eluenten sind in den entsprechenden Versuchsvorschriften angegeben.

### *Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)*

Die analytischen und semipräparativen Racematspaltungen mittels HPLC an chiralen Phasen wurden an vier verschiedenen Systemen durchgeführt.

Die verwendete Prominence-Anlage der Firma Shimadzu inklusive Recycling-System bestand aus drei Pumpen: zwei LC20-AT, eine LV-20-AD, einem Degaser DGU-20A3, einem Diodenarray-Detektor SPD-M20A, einem Fraktionssammler FRC-10A und einem programmierbaren Schaltventil FCV-20AH2.

Die analytische Ultrahochdruckgradientenanlage von Knauer (PLATINblue-Serie) bestand aus zwei Pumpen P-1 mit 5 mL Pumpenköpfen, einem 2-Kanal-Online-Degaser, einem Autosampler AS-1, einem Säulenofen und einem Photodiodenarraydetektor PDA-1. Die Hochdruckgradientenanlage von Knauer (Azura-Serie) bestand aus einer binären HPG-Pumpen mit 10 mL Pumpenköpfen, einem 2-Kanal-Online-Degaser, einem Autosampler 3950, einem Säulenofen CT 2.1, einem Photodiodenarraydetektor DAD 6.1L sowie einem Brechungsindexdetektor RID 2.1L.

Das semipräparative Hochdruckgradientensystem von Knauer (Azura-Serie) bestand aus einer binären HPG-Pumpe P 6.1L mit 50 mL Pumpenköpfen, einem Assistent ASM 2.1L mit präparativem 2-Kanal-Online-Degasser DG 2.1S, einem elektronischen Injektionsventil V 2.1S, einem elektrischen Schaltventil V 2.1S und einem Multiwellenlängendetektor MWL 2.1L.

Als chirale, stationäre Phasen dienten für analytische als auch semipräparative Trennungen eine *CHIRALPAK<sup>®</sup>IA* der Firma Daicel (analytisch: 5 µm, 4,6 x 250 mm mit Vorsäule

4 mm x 10 mm, semipräparativ: 5 µm, 250 x 10 mm mit Vorsäule 20 x 10 mm oder 5 µm, 250 x 20 mm mit Vorsäule 20 x 10 mm) und eine *CHIRALPAK®IB* der Firma Daicel (analytisch: 5 µm, 4,6 x 250 mm mit Vorsäule 4 mm x 10 mm, semipräparativ: 5 µm, 250 x 10 mm mit Vorsäule 20 x 10 mm oder 5 µm, 250 x 20 mm mit Vorsäule 20 x 10 mm).

#### *Drehwertbestimmung*

Die spezifischen Drehwerte wurden an zwei unterschiedlichen Geräten vermessen. Zum einen wurde an dem Polarimeter 341 der Firma Perkin-Elmer mit einer Standardwellenlänge der D-Linie des Natrium-Spektrums (598 nm) gemessen. Zum anderen erfolgten die Messungen an dem Polarimeter MCP 150 der Firma Anton Paar mit einer Standardwellenlänge von 589,28 nm und einer Standardtemperatur von 20 °C.

#### *ECD-Spektroskopie*

Die Messungen der ECD-Spektren wurden an einem J-810 Spektrophotometer der Firma Jasco durchgeführt. Als Probengefäß wurden Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm oder 0,01 mm verwendet.

#### *UV-Vis-Spektroskopie*

Die Messung der UV-Vis-Spektren erfolgte an einem Specord 200 der Firma Analytik Jena. Als Probengefäß wurde eine Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet.

#### *Kristallographie*

Die vermessenen Einkristalle wurden wie jeweils beschrieben erhalten und deren Messung erfolgte an dem jeweils beschriebenen Gerät.

## **5.2 Durchführung der Synthesen**

### **5.2.1 Allgemeine Arbeitstechniken**

Arbeiten mit wasser- und luftempfindlichen Substanzen erfolgten unter trockenem Argon in zuvor sorgfältig ausgeheizten Glasgeräten unter Anwendung von Schlenktechnik. Die hierbei eingesetzten trockenen Lösungsmittel wurden entweder frisch aus einer MB-SPS 800 Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun bezogen oder nach Standardvorschriften getrocknet, destilliert sowie unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Argon

gelagert.<sup>[251]</sup> Alle übrigen Lösungsmittel wurden entweder rein gekauft oder durch Destillation gereinigt.

## 5.2.2 Kommerziell erhältliche Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Substanzen wurden bei den folgenden Firmen bezogen:

Alfa Aesar, abcr, Acros Organics, BASF, Chempur, Fluka, fluorochem, Merck, Sigma-Aldrich, TCI, Thermo Fisher Scientific und Wacker-Chemie.

Lösungsmittel für HPLC-Trennungen wurden in HPLC-Qualität beziehungsweise p. a. Qualität verwendet.

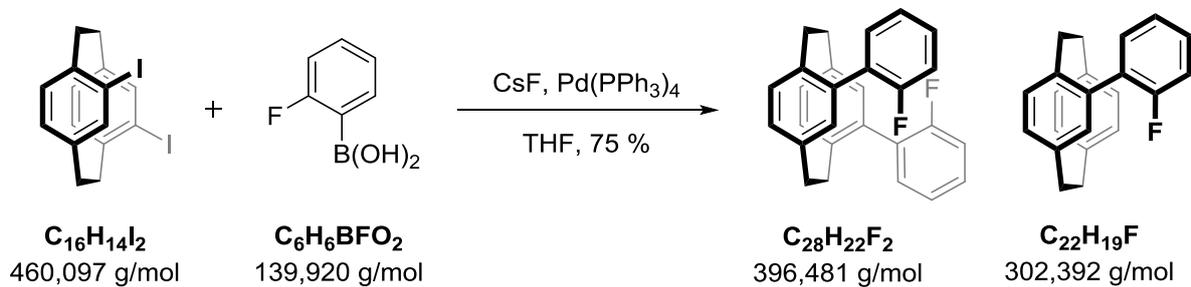
## 5.2.3 Literaturbekannte Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Syntheseprotokollen hergestellt:

Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$ ,<sup>[252]</sup> 1,3-Bis(diphenylphosphanpropan)palladium(II)trifluormethansulfonat  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$ ,<sup>[253]</sup>  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$   
*trans*-Bis(acetonitril)dichloropalladium(II),<sup>[243]</sup> (*rac*)-4,12-Diod[2.2]paracyclophan **1**,<sup>[106]</sup>  
*(rac)*-4,12-Bis(2-fluorphenyl)[2.2]paracyclophan **2**,<sup>[105]</sup> (*rac*)-4,12-Bis(2-cyanphenyl)-  
[2.2]paracyclophan **3**,<sup>[105]</sup> (*rac*)-4,12-Bis(2-methoxyphenyl)[2.2]paracyclophan **4**,<sup>[105]</sup>  
*(rac)*-4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan **5**,<sup>[199]</sup> (*rac*)-4,12-Diamin[2.2]paracyclophan **12**,<sup>[190-194]</sup>  
*(rac)*-4,15-Diod[2.2]paracyclophan **17**,<sup>[19]</sup> (*rac*)-4,15-Diamin[2.2]paracyclophan **21**,<sup>[19]</sup>  
*(rac)*-4,15-*N*-Diformamid[2.2]paracyclophan **22**,<sup>[195]</sup> (*rac*)-4,15-Diisocyan-  
[2.2]paracyclophan **23**,<sup>[195]</sup> (*rac*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan **19**,<sup>[17]</sup> 4'-Ethinyl-2,2':6',2''-  
terpyridin **27**,<sup>[223-224,196]</sup> (*rac*)-4,12-Diethinyl[2.2]paracyclophan **28**,<sup>[106]</sup> 4'-Triflat-2,2':6',2''-  
terpyridin **29**,<sup>[223-224,196]</sup> (*rac*)-4,12-Bis(2-(pyridin-2-yl)ethinyl)[2.2]paracyclophan **31**,<sup>[152]</sup>  
*(rac)*-4,12-Bis(2-(pyridin-2-yl)ethinyl)[2.2]paracyclophanpalladium(II)dichloride **31PdCl<sub>2</sub>**,<sup>[63]</sup>  
1,2-Bis(2-(pyridin-4-yl)ethinyl)benzol **32**,<sup>[69]</sup> (*rac*)-4,12-Bis(2-(4-methylpyrid-2-yl)ethinyl)-  
[2.2]paracyclophan **37**.<sup>[152]</sup>

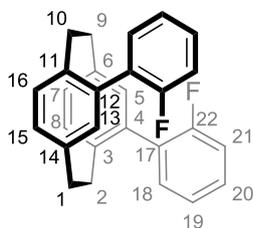
## 5.2.4 Darstellung und Racematspaltung disubstituierter [2.2]Paracyclophane

### (*rac*)- und (*R<sub>p</sub>*)-4,12-Bis(2-fluorphenyl)[2.2]paracyclophan 2



Die Synthese von (*rac*)-**3** verlief analog zu der von Pyka beschriebenen Vorschrift.<sup>[105]</sup>

Unter Argonatmosphäre wurden (*rac*)- oder (*R<sub>p</sub>*)-**1** (100 mg, 0,22 mmol), 2-Fluorphenylboronsäure (64 mg, 0,46 mmol), Cäsiumfluorid (198 mg, 1,30 mmol), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (25 mg, 0,02 mmol) und 10 mL trockenes Tetrahydrofuran eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und für 48 Stunden bei 72°C unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit Natronlauge (1N) und anschließender Zugabe eines Gemisches aus wässriger gesättigter Dinatriummethyldiamintetraacetat-Lösung und gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan im Verhältnis = 7/1). Das Produkt (61 mg, 0,17 mmol, 75 %) wurde als weißer Feststoff erhalten. Als Nebenprodukt wurde (*R<sub>p</sub>*)-4-(2-Fluorphenyl)[2.2]paracyclophan (1 mg, 0,004 mmol, 0,2 %) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{F}_2$

Molekulargewicht: 396,481 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,33 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 7/1)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,53 (dd, <sup>3</sup>J<sub>18,19</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>18,20</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-18), 7,31-7,37 (m, 2H, H-20), 7,21 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>19,18</sub> = 7,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>19,20</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>19,21</sub> = 1,2 Hz, 2H, H-19), 7,12 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>21,F</sub> = 10,2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,20</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>21,19</sub> = 1,2 Hz, 2H, H-21), 6,78 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 7,7 Hz, 2H, H-8, H-16), 6,71 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,7 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,68 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,7 Hz, 2H, H-5, H-13), 3,31-3,25 (m, 2H, H-2, H-10), 3,12-3,18 (m, 2H, H-1, H-9), 3,02-2,94 (m, 2H, H-2, H-10), 2,75-2,67 (m, 2H, H-1, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

159,7 (C-22, <sup>1</sup>J<sub>22,F</sub> = 247,0 Hz), 139,3 (C-6, C-14), 138,8 (C-3, C-11), 135,0 (C-8, C-16), 133,7 (C-7, C-15), 132,7 (C-4, C-12, <sup>4</sup>J<sub>4,12,F</sub> = 4,8 Hz), 130,9 (C-5, C-13), 130,5 (C-18, <sup>3</sup>J<sub>18,F</sub> = 3,1 Hz), 128,9 (C-20, <sup>3</sup>J<sub>20,F</sub> = 8,3 Hz), 128,8 (C-17, <sup>3</sup>J<sub>17,F</sub> = 14,2 Hz), 124,5 (C-19, <sup>4</sup>J<sub>19,F</sub> = 3,6 Hz), 116,1 (C-21, <sup>2</sup>J<sub>22,F</sub> = 23,4 Hz), 34,7 (C-1, C-9), 34,5 (C-2, C-10, <sup>5</sup>J<sub>2/10,F</sub> = 2,4 Hz).

**<sup>19</sup>F-NMR (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

-114,7

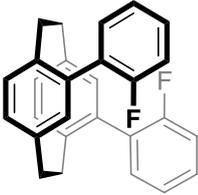
**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 396,1 [C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>F<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (36), 199,1 [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F]<sup>+</sup> (78), 183,1 [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>F]<sup>+</sup> (100).

**HR-MS (APCI) m/z:** Berechnet [C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>F<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 396,1692 u  
Gemessen: 396,1690 u

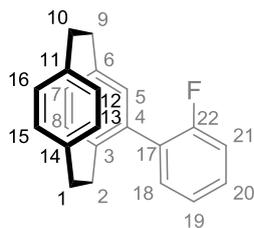
**Spez. Drehwert:** (+)-(R<sub>p</sub>)-**2**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +91,0° mL dm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (c = 4,3 g L<sup>-1</sup>, THF)

**Kristallstruktur-Daten:**

Die Kristallstrukturen von (R<sub>p</sub>)-**2** und (rac)-**2** wurden aus der jeweiligen Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan erhalten.

Parameter	
( <i>R<sub>p</sub></i> )-2: Identifikationscode: Glue172 Gerätetyp: Bruker D8-Venture	 <p style="text-align: center;">(<i>R<sub>p</sub></i>)-2</p>
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	396,45
T [K]	100,01
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,24 x 0,17 x 0,1
Einheitszelle	a = 7,9251(3) Å b = 13,2438(6) Å c = 19,2887(8) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	2024,51(15)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,301
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,697
F(000)	832,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	8,098–135,472
Limitierende Indizes	-9 ≤ h ≤ 7 -15 ≤ k ≤ 15 -23 ≤ l ≤ 21
Beobachtete Reflexe	13069
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	3627 (0,0544)
Vollständigkeit bis θ	99,8 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0,5529 und 0,7536
Data / Restraints / Parameters	3627 / 0 / 273
GoF on F <sup>2</sup>	1,040
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0351, wR2 = 0,0799
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0445, wR2 = 0,0832
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,27 und -0,16
Flackparameter	-0,1(2)

**(R<sub>p</sub>)-4-(2-Fluorphenyl)[2.2]paracyclophan**



Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>F

Molekulargewicht: 302,392 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert: 0,41 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 7/1)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,55 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>18,19</sub> = 7,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>18,20</sub> = 2,0 Hz, 1H, H-18), 7,40-7,33 (m, 1H, H-20), 7,31 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>19,18</sub> = 7,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>19,21</sub> = 1,4 Hz, 1H, H-19), 7,14 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>21,F</sub> = 10,5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,20</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>21,19</sub> = 1,4 Hz, 1H, H-21), 6,68-6,64 (m, 1H, H-5), 6,62-6,58 (m, 2H, H-phen), 6,58-6,54 (m, 3H, H-phen), 6,52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = 1,9 Hz, 1H, H-7), 3,21-3,09 (m, 4H, H-ethyl), 3,09-3,00 (m, 2H, H-ethyl), 2,94-2,82 (m, 1H, H-ethyl), 2,80-2,74 (m, 1H, H-ethyl).

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

159,7 (C-22, <sup>1</sup>J<sub>22,F</sub> = 247,7 Hz), 140,0 (C-6)\*, 139,6 (C-3)\*, 139,6 (C-11)\*, 139,1 (C-14)\*, 135,1 (C-phen), 134,7 (C-4), 133,3 (C-phen), 133,2 (C-7), 132,6 (C-phen), 132,6 (C-phen), 132,6 (C-5, <sup>4</sup>J<sub>5,F</sub> = 1,1 Hz), 131,9 (C-18, <sup>3</sup>J<sub>18,F</sub> = 3,7 Hz), 130,3 (C-phen), 129,0 (C-17), 129,0 (C-20, <sup>3</sup>J<sub>20,F</sub> = 8,5 Hz), 124,5 (C-19, <sup>4</sup>J<sub>19,F</sub> = 3,5 Hz), 116,1 (C-21, <sup>2</sup>J<sub>22,F</sub> = 23,3 Hz), 35,7 (C-ethyl), 35,5 (C-ethyl), 35,3 (C-ethyl), 34,1 (C-ethyl, <sup>5</sup>J<sub>2/10,F</sub> = 2,7 Hz).

Die Signale, die mit \* gekennzeichnet sind, konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

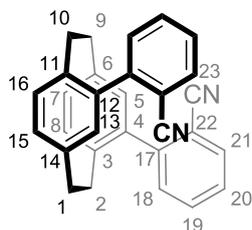
**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 302,1 [C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>F]<sup>+</sup> (40), 197,1 [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>F]<sup>+</sup> (100), 183,0 [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>F]<sup>+</sup> (70), 104,0 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (30), 78,0 [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (5).

**HR-MS (APCI) m/z:** Berechnet [C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>F]<sup>+</sup>: 302,1455 u  
Gemessen: 302,1465 u

**(rac)-4,12-Bis(2-cyanphenyl)[2.2]paracyclophan 3**

Die Synthese von (rac)-**3** verlief analog zu der von Pyka beschriebenen Vorschrift.<sup>[105]</sup>

Unter Argonatmosphäre wurden (rac)-**1** (100 mg, 0,22 mmol), 2-Cyanphenylboronsäure (67 mg, 0,46 mmol), Cäsiumfluorid (198 mg, 1,30 mmol), Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) (25 mg, 0,02 mmol) und 10 mL trockenes Tetrahydrofuran eingesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur entgast und für 72 Stunden bei 72°C unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit Natronlauge (1N) und anschließender Zugabe eines Gemisches aus gesättigter wässriger Dinatriummethyldiamintetraacetat-Lösung und gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan + 5 % TEA → Cyclohexan/Dichlormethan im Verhältnis = 2/1 + 5 % TEA). Das Produkt (64 mg, 0,15 mmol, 72 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 410,520 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert: 0,44 (Cyclohexan/Dichlormethan = 2/1 + 5 % Triethylamin)

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> · 1/5 Dichlormethan

Berechnet [%]: C 84,85; H 5,28; N 6,55

Gemessen [%]: C 84,08; H 5,61; N 6,23

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,75-7,67 (m, 2H, H-21), 7,68-7,58 (m, 4H, H-18, H-19), 7,44 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>20,19</sub> = 7,7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 6,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>20,19</sub> = 2,0 Hz, 2H, H-20), 6,86 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 7,8 Hz, 2H, H-8, H-16), 6,79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,62 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5, H-13), 3,25-3,16 (m, 4H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,12-3,04 (m, 2H, H-2, H-10), 2,74-2,67 (m, 2H, H-1, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

144,8 (C-17), 139,4 (C-6, C-14), 138,2 (C-3, C-11), 135,9 (C-8, C-16), 135,3 (C-4, C-12), 134,6 (C-7, C-15), 134,0 (C-21), 132,4 (C-18), 130,4 (C-5, C-13), 128,5 (C-19), 127,5 (C-20), 118,4 (C-23), 114,0 (C-22), 34,7 (C-1, C-9), 34,0 (C-2, C-10).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 410,2 [C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (28), 204,1 [C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup> (100), 178,1 [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup> (31).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 410,1781 u  
Gemessen: 410,1783 u

**HPLC-Trennungen:**

Analytisch: CHIRALPAK®IA, *n*-Hexan/2-Propanol = 85/15, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 12,88 min und 14,43 min.

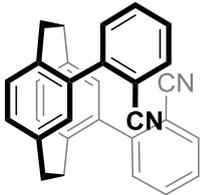
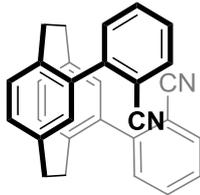
Semipräparativ: CHIRALPAK®IA, *n*-Hexan/2-Propanol = 85/15, Flussrate 4,0 mL min<sup>-1</sup>, 23,33 min und 25,40 min, Beladung 2,5 mg in Chloroform.

**Spez. Drehwert:** (+)-(R<sub>p</sub>)-**3**-E1: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +38,5° mL dm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (c = 2,5 g L<sup>-1</sup>, THF), *er* = 99:1  
(-)-(S<sub>p</sub>)-**3**-E2: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -39,9° mL dm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (c = 2,5 g L<sup>-1</sup>, THF) *er* = 99:1

**Kristallstruktur-Daten:**

Die Kristallstruktur von (R<sub>p</sub>)-**3** wurde aus einer Tetrahydrofuranlösung durch Dampfdiffusion von Tetrahydrofuran in Cyclohexan erhalten. Die Kristallstruktur von (*rac*)-**3** wurde aus einer Dichlormethanolösung durch Verdampfen erhalten und zeigte ein Konglomerat des (R<sub>p</sub>)-Enantiomers.

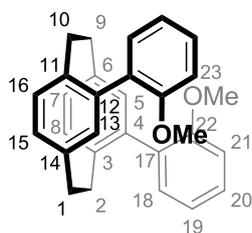
## Experimenteller Teil

Parameter	 ( <i>R<sub>p</sub></i> )-3	 ( <i>rac</i> )-3
( <i>R<sub>p</sub></i> )-3: Identifikationscode:Glue177 Gerätetyp: Bruker D8-Venture		
( <i>rac</i> )-3: Identifikationscode:Glue168 Gerätetyp: Nonius KappaCCD		
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	410,49	410,49
T [K]	99,99	100,00
Wellenlänge [Å]	1,54178	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,24 x 0,14 x 0,12	0,32 x 0,14 x 0,12
Einheitszelle	a = 8,0471(4) Å b = 13,3925(6) Å c = 19,2543(9) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 8,05960(10) Å b = 13,4003(3) Å c = 19,2866(4) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	2075,05(17)	2082,97(7)
Z	4	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,314	1,309
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,589	0,076
F(000)	864,0	864,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	8,042–135,498	5,204–55,998
Limitierende Indizes	-8 ≤ h ≤ 9 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 23	-9 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -22 ≤ l ≤ 25
Beobachtete Reflexe	16342	19867
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	3725 (0,0553)	5023 (0,0459)
Vollständigkeit bis θ	99,5 %	99,8 %
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Max. und min. Transmission	0,5031 und 0,7536	0,9131 und 1,1053
Data / Restraints / Parameters	3725 / 0 / 290	5023 / 0 / 290
GoF on F <sup>2</sup>	1,075	1,038
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0362, wR2 = 0,0916	R1 = 0,0397, wR2 = 0,0916
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0371, wR2 = 0,0923	R1 = 0,0462, wR2 = 0,0947
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,20 und -0,28	0,21 und -0,27
Flackparameter	-0,3(8)	-
Bijvoet-Paar-Differenz-Analyse[%]	P2(true)=100, P3(true)=98,7	racemisch verzwilligt

**(rac)-4,12-Bis(2-methoxyphenyl)[2.2]paracyclophan 4**

Die Synthese von (rac)-4 verlief analog zu der von Pyka beschriebenen Vorschrift.<sup>[105]</sup>

Unter Argonatmosphäre wurde 2-Bromanisol (0,08 mL, 0,58 mmol) in 6 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der Reaktionslösung wurde tropfenweise  $t\text{BuLi}$  (0,82 mL, 1,39 mmol, 1,7 M in Pentan) hinzuge tropft und diese für 45 Minuten bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. In einem zweiten Schlenkkolben wurde Zinkchlorid (261 mg, 1,91 mmol) in 2 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und langsam zu der ersten Reaktionsmischung hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde in einem dritten Schlenkkolben (rac)-1 (120 mg, 0,26 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (67 mg, 0,06 mmol) in 4 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit der zweiten Reaktionslösung versetzt. Das vollständige Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend für 21 Stunden bei  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe eines Gemisches aus gesättigter wässriger Dinatriummethyldiamintetraacetat-Lösung und Natriumcarbonat-Lösung sowie anschließender Extraktion mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographische an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan im Verhältnis 4:1  $\rightarrow$  Cyclohexan/Dichlormethan im Verhältnis 2:1). Das Produkt (68 mg, 0,16 mmol, 62 %) konnte als weißer Feststoff erhalten werden.



Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$

Molekulargewicht: 420,540 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,36 (Cyclohexan/Dichlormethan = 2/1)

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{28}O_2 \cdot \frac{1}{2}$  Wasser

Berechnet [%]: C 83,88; H 6,80

Gemessen [%]: C 83,38; H 6,78

**$^1H$ -NMR (400 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,61 (dd,  $^3J_{18,19} = 7,5$  Hz,  $^4J_{18,20} = 1,4$  Hz, 2H, H-18), 7,34 (ddd,  $^3J_{20,21} = 8,2$  Hz,  $^3J_{20,19} = 7,5$  Hz,  $^4J_{20,18} = 1,4$  Hz, 2H, H-20), 7,04 (ddd,  $^3J_{19,18} = 7,5$  Hz,  $^3J_{19,20} = 7,5$  Hz,  $^4J_{19,21} = 1,1$  Hz, 2H, H-19), 6,93 (dd,  $^3J_{21,20} = 8,2$  Hz,  $^4J_{21,19} = 1,1$  Hz, 2H, H-21), 6,75 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,4$  Hz, 2H, H-8, H-16), 6,71-6,63 (m, 4H, H-5, H-13, H-7, H-13), 3,65 (s, 6H, H-23), 3,20-3,08 (m, 4H, H-1, H-9, H-2, H-10), 2,93-2,85 (m, 2H, H-2, H-10), 2,69-2,62 (m, 2H, H-1, H-9).

**$^{13}C$ -NMR (76 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

156,8 (C-22), 139,2 (C-3, C-11), 138,9 (C-6, C-14), 134,6 (C-4, C-12), 134,4 (C-8, C-16), 132,7 (C-7, C-15), 130,9 (C-5, C-13), 130,6 (C-17), 130,0 (C-18), 128,4 (C-20), 120,5 (C-19), 111,3 (C-21), 55,7 (C-23), 34,7 (C-1, C-9), 34,7 (C-2, C-10).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 420,2 [ $C_{30}H_{28}O_2$ ] $^{+}$  (57), 211,2 [ $C_{15}H_{15}O$ ] $^{+}$  (100), 209,1 [ $C_{15}H_{12}O$ ] $^{+}$  (77), 195,1 [ $C_{14}H_{10}O$ ] $^{+}$  (57), 179,1 [ $C_{14}H_{12}O_2$ ] $^{+}$  (31), 165,1 [ $C_{13}H_9O_2$ ] $^{+}$  (18).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [ $C_{30}H_{28}O_2$ ] $^{+}$ : 420,2090 u

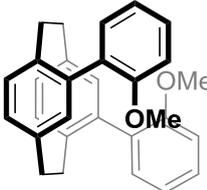
Gemessen: 420,2089 u

**HPLC-Trennung:**

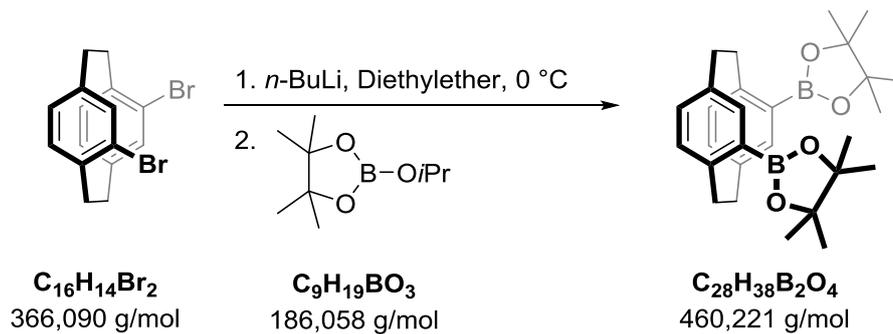
Analytisch: CHIRALPAK<sup>®</sup>IA, *n*-Hexan/2-Propanol = 98/2, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 6,35 min und 8,88 min.

**Kristallstruktur-Daten:**

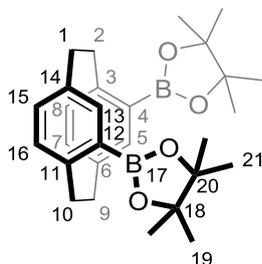
Die Kristallstruktur von (*rac*)-**3** wurden aus einer Tetrahydrofuranlösung durch Dampfdiffusion von Tetrahydrofuran in Cylohexan erhalten.

<b>Parameter</b>	 <p style="text-align: center;">(rac)-4</p>
Identifikationscode: Glue185 Gerätetyp: Bruker D8-Venture	
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	420,52
T [K]	100,03
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallabmessungen [mm]	0,16 x 0,11 x 0,08
Einheitszelle	a = 10,7413(8) Å b = 26,238(2) Å c = 8,0878(6) Å α = 90° β = 106,297(3)° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	2187,8(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,277
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,608
F(000)	896,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	6,738–135,492
Limitierende Indizes	0 ≤ h ≤ 12 –31 ≤ k ≤ 0 –9 ≤ l ≤ 9
Beobachtete Reflexe	3942
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	3942 (0,0490)
Vollständigkeit bis θ	99,8 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0,483356 und 0,754229
Data / Restraints / Parameters	3942 / 0 / 291
GoF on F <sup>2</sup>	1,071
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0484, wR2 = 0,1213
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0539, wR2 = 0,1215
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,60 und –0,24
Flackparameter	–

**(rac)-4,12-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)[2.2]paracyclophan 6**



4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan **5** (50 mg, 0,14 mmol) wurde in 10 mL trockenem Diethylether bei 0 °C vorgelegt, *n*-BuLi (0,21 mL, 1,6 M in Pentan, 0,34 mmol) wurde langsam zugetropft und die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (76 mg, 0,1 mL, 0,41 mmol) in 5 mL trockenem Diethylether langsam zugetropft und die Reaktionsmischung langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 20/1) gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**6** (20 mg, 0,04 mmol, 31 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{O}_4$

Molekulargewicht: 460,228 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,22 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 20/1)

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{4}$  Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 72,23; H 8,36

Gemessen [%]: C 72,36; H 8,14

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

6,90 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 2,0 Hz, 2H, H-5, H-13), 6,60 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 2,0 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,46 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 7,8 Hz, 2H, H-8, H-16), 4,01-3,87 (m, 2H, H-2, H-10), 3,24-3,14 (m, 2H, H-1, H-9), 3,07-2,95 (m, 2H, H-1, H-9), 2,88-2,75 (m, 2H, H-2, H-10), 1,41 (s, 12H, H-19)\*, 1,39 (s, 12H, H-21)\*.

Die Signale, die mit \* gekennzeichnet sind, konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

147,5 (C-3, C-11), 140,4 (C-5, C-13), 138,8 (C-6, C-14), 135,0 (C-7, C-15), 134,2 (C-8, C-16), 83,2 (C-18, C-20), 36,5 (C-2, C-10), 35,6 (C-1, C-9), 25,5 (C-19)\*, 24,7 (C-21)\*.

Die Signale, die mit \* gekennzeichnet sind, konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Kohlenstoffatom, welches an das Bor gebunden ist, ist im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht vorhanden.

**<sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

30,33 (br s).

**MS-ESI-positiv (8.0 eV) m/z:** 483,3 [C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>.

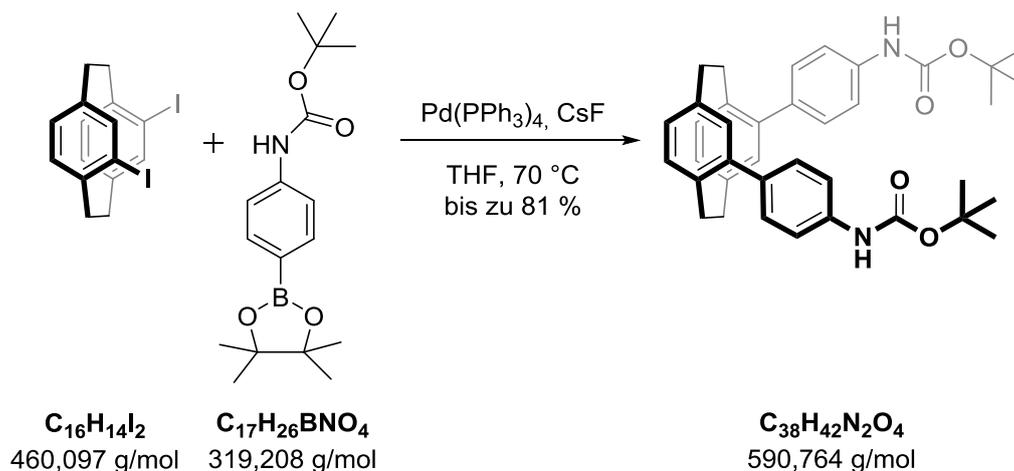
**HR-MS (ESI-positiv-8 eV) m/z:** Berechnet [C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>: 483,2858 u

Gemessen: 483,2851 u

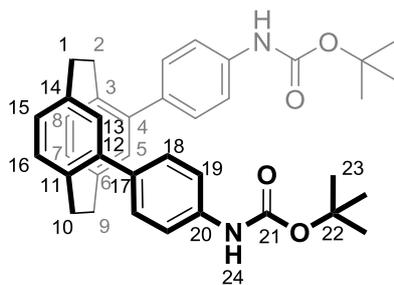
**HPLC-Trennungen:**

Analytische HPLC: CHIRALPAK®IB, n-Hexan = 100 %, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 5,52 min und 6,47 min.

**(rac)-4,12-Bis(4-(N-(tert-butyl)oxycarbonyl)amin)phenyl)[2.2]paracyclophan 8**



In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde (*rac*)-4,12-Diiod-[2.2]paracyclophan **1** (800 mg, 1,74 mmol), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-phenyl-*tert*-butylcarbammat (1,17 g, 3,65 mmol), Cäsiumfluorid (1,59 g, 10,43 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (200 mg, 0,17 mmol) in 80 mL frisch getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 72 °C für 48 Stunden refluxiert. Die weiß-gräuliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und gesättigter wässriger EDTA-Lösung gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1) gereinigt. Um restliches Edukt zu entfernen, wurde das Produkt mittels RP-Kieselgel (Acetonitril/Wasser = 3/2) noch weiter gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**8** (524 mg, 0,89 mmol, 51 %) wurde als fahlgelber Schaum mit einer 10 %igen Verunreinigung erhalten. Diese ließ sich bei der nächsten Stufe (Entschützung) entfernen.



Summenformel:  $C_{38}H_{42}N_2O_4$

Molekulargewicht: 590,764 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,49 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1)

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,42-7,36 (m, 4H, H-19), 7,30-7,26 (m, 4H, H-18), 6,69 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 8,0$  Hz, 2H, H-8, H-16), 6,62-6,58 (m, 4H, H-5, H-7, H-13, H-15), 3,56-3,48 (m, 2H, H-2, H-10), 3,11-3,05 (m, 2H, H-1, H-9), 2,97-2,88 (m, 2H, H-2, H-10), 2,74-2,66 (m, 2H, H-1, H-9), 1,55 (s, 18H, H-23).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

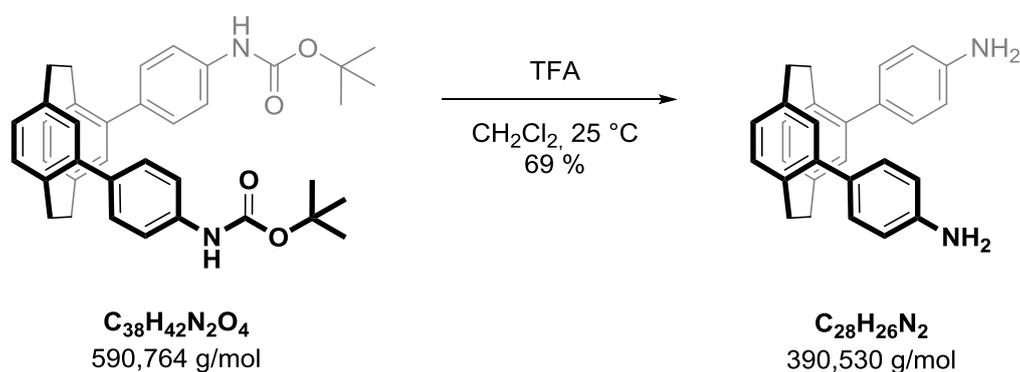
152,9 (C-21), 140,0 (C-4, C-12), 139,8 (C-6, C-14), 137,2 (C-20), 137,0 (C-3, C-11), 136,0 (C-17), 135,6 (C-8, C-16), 132,0 (C-5, C-13), 130,0 (C-7, C-15), 129,8 (C-18), 118,5 (C-19), 34,6 (C-2, C-10), 34,6 (C-1, C-9), 28,5 (C-23).

**MS-ESI-positiv m/z:** 613,304 [ $C_{38}H_{42}N_2O_4+Na$ ]<sup>+</sup>.

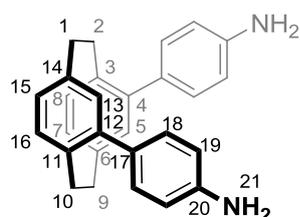
**HR-MS (ESI-positiv) m/z:** Berechnet [ $C_{38}H_{42}N_2O_4+Na$ ]<sup>+</sup>: 613,3037 u

Gemessen: 613,3043 u

**(rac)-4,12-Bis(4-aminphenyl)[2.2]paracyclophan 9**



Zu einer Lösung von (rac)-4,12-Bis(4-(*N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)amin)phenyl)-[2.2]paracyclophan **8** (100 mg, 0,17 mmol) in 3 mL trockenem Dichlormethan wurde tropfenweise 2,6 mL Trifluoressigsäure zugesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei 25 °C wurde unter Kühlung vorsichtig mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Anschließend wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/1 + 5 % Triethylamin). Das Produkt (rac)-**9** (46 mg, 0,12 mmol, 69 %) wurde als hellgelber Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$

Molekulargewicht: 390,530 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,31 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/1 + 5 % Triethylamin)

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot \frac{3}{4}$  Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 81,55; H 7,06; N 6,14

Gemessen [%]: C 81,23; H 7,10; N 6,25

**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,15-7,07 (m, 4H, H-18), 6,71-6,65 (m, 6H, H-19, H-8, H-16), 6,57 (dd, 2H,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,6$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^3J_{15,13} = 1,9$  Hz, H-7, H-15), 6,52 (d, 2H,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,9$  Hz, H-5, H-13), 4,19 (br s, 4H, H-21), 3,53-3,44 (m, 2H, H-2, H-10), 3,07-3,00 (m, 2H, H-1, H-9), 2,94-2,87 (m, 2H, H-2, H-10), 2,69-2,61 (m, 2H, H-1, H-9).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm]):**

147,9 (C-20), 141,6 (C-4, C-12), 140,6 (C-6, C-14), 137,5 (C-3, C-11), 136,5 (C-8, C-16), 132,2 (C-7, C-15), 131,3 (C-17), 130,9 (C-18), 130,3 (C-5, C-13), 115,3 (C-19), 35,2 (C-2, C-10), 35,0 (C-1, C-9).

**MS (ESI positiv, 6 eV) m/z:** 391,2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

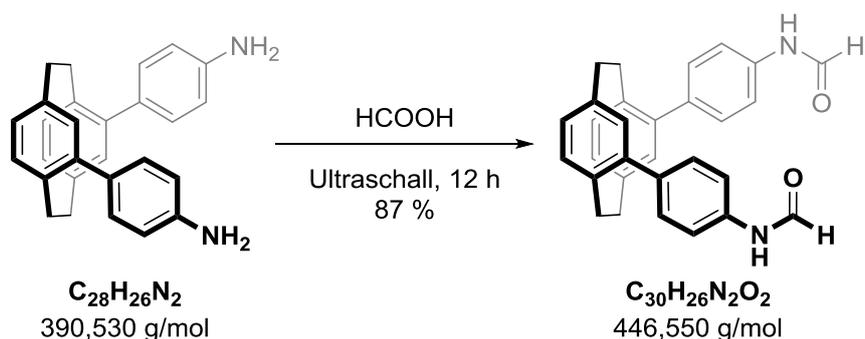
**HR-MS (ESI positiv) m/z:** Berechnet  $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2+\text{H}]^+$ : 391,2169 u

Gemessen: 391,2161 u

**HPLC-Trennung:**

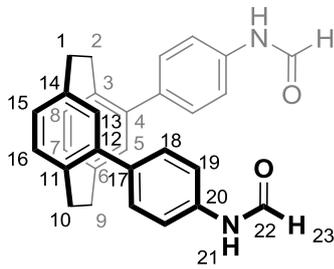
Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol/Wasser = 90/10, Flussrate  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , 12,33 min und 14,04 min.

**(rac)-4,12-Bis(4-N-formamidphenyl)[2.2]paracyclophan 7**



(rac)-4,12-Bis(4-aminophenyl)[2.2]paracyclophan **9** (20 mg, 0,05 mmol) wurde in Ameisensäure (102,4 mmol, 3,9 mL) gelöst und für zwölf Stunden im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gradienten (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/2 bis 0/1) mittels einer kurzen, schmalen

Säule gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**7** (20 mg, 0,04 mmol, 87 %) wurde als weißer Feststoff erhalten.



Summenformel:  $C_{30}H_{26}N_2O_2$

Molekulargewicht: 446,550 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,3 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/2)

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{26}N_2O_2 \cdot 1/2$  Cyclohexan  $\cdot$  1 Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 77,05; H 6,99; N 4,86

Gemessen [%]: C 77,20; H 7,03; N 4,61

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 373 K, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,88 (s, 2H, H-23), 8,34 (br s, 2H, H-21), 7,79-7,46 (m, 4H, H-19), 7,46-7,18 (m, 4H, H-18), 6,74 (d, 2H,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7$  Hz, H-8, H-16), 6,64 (dd, 2H,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,7$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9$  Hz, H-7, H-15), 6,54 (d, 2H,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,9$  Hz, H-5, H-13), 3,45-3,38 (m, 2H, H-2, H-10), 3,09-2,95 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,74-2,66 (m, 2H, H-1, H-9).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 373 K, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  [ppm]):**

159,0 (C-22), 138,9 (C-20), 138,7 (C-6, C-11), 136,5 (C-4, C-12), 136,0 (C-3, C-11), 135,7 (C-17), 134,9 (C-8, C-16), 131,6 (C-7, C-15), 128,8 (C-5, C-13), 128,8 (C-18), 118,8 (C-19), 33,5 (C-1, C-9), 33,3 (C-2, C-10).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:**

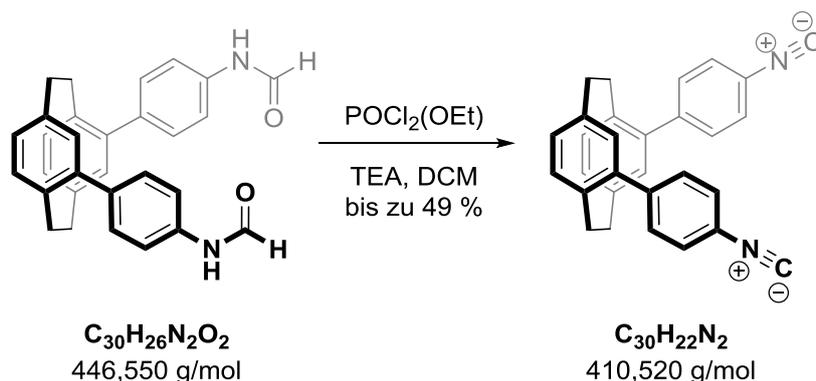
446,2 [ $C_{30}H_{26}N_2O_2$ ] $^{+}$  (55), 418,2 [ $C_{29}H_{26}N_2O_2$ ] $^{+}$  (100), 224,1 [ $C_{15}H_{14}NO$ ] $^{+}$  (50), 194,1 [ $C_{14}H_{13}N$ ] $^{+}$  (50), 178,1 [ $C_{14}H_{10}$ ] $^{+}$  (40), 165,0 [ $C_{13}H_9$ ] $^{+}$  (15), 152,0 [ $C_{12}H_8$ ] $^{+}$  (15).

**HR-MS (EI) m/z:**

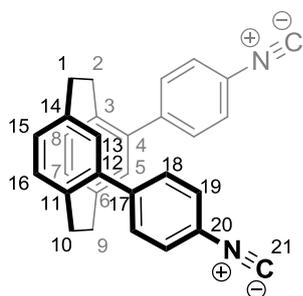
Berechnet [ $C_{30}H_{26}N_2O_2$ ] $^{+}$ : 446,1994 u

Gemessen: 446,1993 u

**(rac)-4,12-Bis(4-isocyanophenyl)[2.2]paracyclophan 10**



(rac)-4,12-Bis(4-N-formamidphenyl)[2.2]paracyclophan **7** (176 mg, 0,39 mmol) wurde in 3 mL einer 1:1-Mischung aus trockenem Dichlormethan und trockenem Triethylamin gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde entweder POCl<sub>3</sub> (0,17 mL, 1,77 mmol) oder POCl<sub>2</sub>(OEt) (0,21 mL, 1,77 mmol) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst trüb und nach einiger Zeit rot. Die Reaktionsmischung wurde für 13 Stunden gerührt und anschließend mit 20 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung beendet. Es wurde mit Essigsäurethylester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäurethylester = 5/1 als Eluent gereinigt. Das Produkt (rac)-**10** (50 bis 79 mg, 0,12–0,19 mmol, 31–49 %) konnte als leicht gelblich kristalliner Feststoff isoliert werden.



Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 410,520 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert: 0,59 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 5/1)

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,44-7,39 (m, 4H, H-19), 7,32-7,28 (m, 4H, H-18), 6,75 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 7,7 Hz, 2H, H-8, H-16), 6,68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,9 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,54 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,9 Hz, 2H, H-5, H-13), 3,47-3,40 (m, 2H, H-2, H-10), 3,19-3,11 (m, 2H, H-1, H-9), 3,05-2,96 (m, 2H, H-2, H-10), 2,77-2,69 (m, 2H, H-1, H-9).

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

165,0 (C-21), 142,3 (C-17), 139,9 (C-6, C-14), 138,7 (C-4, C-12), 138,7 (C-20), 137,2 (C-3, C-11), 136,0 (C-8, C-16), 133,3 (C-7, C-15), 129,9 (C-5, C-13) 129,9 (C-18), 126,7 (C-19), 34,6 (C-1, C-9), 34,2 (C-2, C-10).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 410,1 [C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (50), 206,0 [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup> (50), 204,0 [C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup> (60), 190,0 [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup> (100), 179,0 [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup> (40), 105,0 [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (40).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 410,1783 u  
Gemessen: 410,1781 u

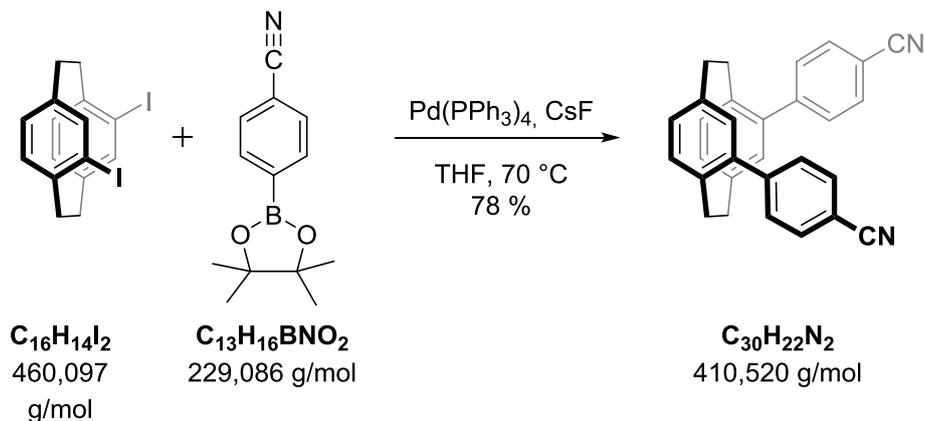
**HPLC-Trennungen:**

Analytische HPLC: *CHIRALPAK®IB*, Methanol/Wasser = 95/5, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 8,05 min und 8,58 min.

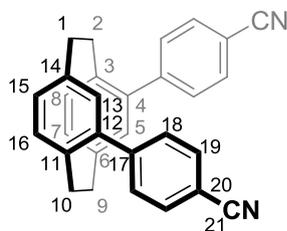
Semipräparative HPLC: *CHIRALPAK®IB*, Methanol/Wasser = 95/5, Flussrate 18,0 mL min<sup>-1</sup>, drei Zyklen, 32,66 min und 34,51 min, Beladung 5,0 mg in THF.

**Spez. Drehwert:** (+)-(R<sub>p</sub>)-**10**-E1: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +205,7° mL dm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (c = 4,1 g L<sup>-1</sup>, THF) er = 96:4  
(-)-(S<sub>p</sub>)-**10**-E2: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -197,0° mL dm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (c = 4,0 g L<sup>-1</sup>, THF) er = 96:4

**(rac)-4,12-Bis(4-cyanphenyl)[2.2]paracyclophan 11**



In einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde (*rac*)-4,12-Diod-[2.2]paracyclophan **1** (200 mg, 0,43 mmol), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonitril (249 mg, 1,09 mmol), Cäsiumfluorid (396 mg, 2,61 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (50 mg, 0,04 mmol) in 20 mL frisch getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 72 °C für 48 Stunden refluxiert. Die gräuliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und gesättigter wässriger EDTA-Lösung gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1) gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**11** (138 mg, 0,34 mmol, 78 %) wurde als leicht bräunlicher Feststoff erhalten. Als Nebenprodukt bildete sich 4-(4-Cyanphenyl)[2.2]paracyclophan (10 mg, 0,03 mmol, 7 %).



Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$

Molekulargewicht: 410,520 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,40 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1)

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{22}N_2 \cdot \frac{3}{5}$  Dichlormethan  $\cdot \frac{3}{5}$  Cyclohexan

Berechnet [%]: C 79,62; H 6,45; N 5,41

Gemessen [%]: C 80,19; H 5,98; N 5,47

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,73-7,66 (m, 4H, H-19), 7,41-7,35 (m, 4H, H-18), 6,77 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7$  Hz, 2H, H-8, H-16), 6,71 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,7$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9$  Hz, 2H, H-7, H-15), 6,57 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,9$  Hz, 2H, H-5, H-13), 3,50-3,41 (m, 2H, H-2, H-10), 3,22-3,13 (m, 2H, H-1, H-9), 3,08-2,99 (m, 2H, H-2, H-10), 2,80-2,69 (m, 2H, H-1, H-9).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

145,6 (C-17), 140,0 (C-6, C-14), 138,7 (C-4, C-12), 137,4 (C-3, C-11), 136,2 (C-8, C-16), 133,7 (C-7, C-15), 132,5 (C-19), 129,9 (C-5, C-13), 129,6 (C-18), 118,9 (C-21), 110,8 (C-20), 34,6 (C-1, C-9), 34,2 (C-2, C-10).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 410,2  $[C_{30}H_{22}N_2]^+$  (20), 206,1  $[C_{15}H_{12}N]^+$  (100), 190,1  $[C_{14}H_8N]^+$  (70), 105,0  $[C_8H_9]^+$  (40).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet  $[C_{30}H_{22}N_2]^+$ : 410,1783 u

Gemessen: 410,1784 u

**HPLC-Trennungen:**

Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol/Wasser = 95/5, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 7,81 min und 8,38 min.

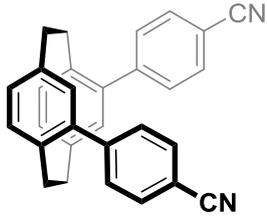
Semipräparative HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol/Wasser = 95/5, Flussrate 18,0 mL min<sup>-1</sup>, drei Zyklen, 34,02 min und 36,49 min, Beladung 10,0 mg in Tetrahydrofuran.

**Spez. Drehwert:** (+)-(R<sub>p</sub>)-**11**-E1:  $[\alpha]_D^{20} = +220,3^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 4,3 g L<sup>-1</sup>, THF) er = 99 :1

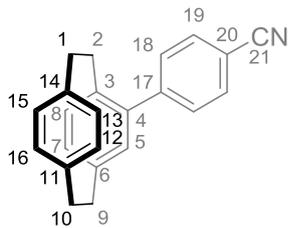
(-)-(S<sub>p</sub>)-**11**-E2:  $[\alpha]_D^{20} = -214,9^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 4,3 g L<sup>-1</sup>, THF) er = 98:2

**Kristallstruktur-Daten:**

Die Kristallstruktur von (S<sub>p</sub>)-**11** wurde aus einer Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Acetonitril erhalten.

<b>Parameter</b>	 <p style="text-align: center;">(S<sub>p</sub>)-11-E2</p>
Identifikationscode: Glue197 Gerätetyp: Bruker D8-Venture	
Empirische Formel	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	410,49
T [K]	100,04
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,16 x 0,15 x 0,1
Einheitszelle	a = 9,1946(2) Å b = 24,4684(5) Å c = 19,3690(4) Å α = 90° β = 98,4290(10)° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	4310,51(16)
Z	8
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,265
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,567
F(000)	1728,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	5,858–135,48
Limitierende Indizes	-10 ≤ h ≤ 11 -29 ≤ k ≤ 29 -23 ≤ l ≤ 23
Beobachtete Reflexe	88979
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	15545 (0,0430)
Vollständigkeit bis θ	99,9 %
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,4330 und 0,7536
Data / Restraints / Parameters	15545 / 1 / 1190
GoF on F <sup>2</sup>	1,043
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0316, wR2 = 0,0766
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0331, wR2 = 0,0775
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,15 und -0,21
Flackparameter	0,21(11)

**(rac)-4-(4-Cyanphenyl)[2.2]paracyclophan**



Summenformel: C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N

Molekulargewicht: 309,412 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert: 0,58 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1)

**Elementaranalyse:** C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N · 1/2 Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 84,95; H 6,56; N 3,96

Gemessen [%]: C 85,05; H 6,47; N 4,07

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,80-7,74 (m, 2H, H-19), 7,62-7,55 (m, 2H, H-18), 6,67-6,48 (m, 7H, H-4, H-5, H-7, H-8, H-13, H-15, H-16), 3,37-3,29 (m, 1H, H-1)\*, 3,21-2,85 (m, 6H, H-2, H-10, H-9)\*, 2,69-2,60 (m, 1H, H-9).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

145,9 (C-17), 140,3, 140,1, 139,7, 139,7, 137,3 (C-q-phen), 136,4, 133,5, 133,5, 132,9 (C-phen), 132,5 (C-19), 132,2, 132,1 (C-phen), 130,5 (C-18), 129,8 (C-phen), 119,2 (C-21), 110,6 (C-20), 35,6, 35,4, 35,1, 34,2 (C-ethyl).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 307,1 [C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N]<sup>+</sup> (35), 204,1 [C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup> (40), 190,1 [C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup> (70), 104,0 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup> (100).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N]<sup>+</sup>: 309,1517 u

Gemessen: 309,1513 u

### **(rac)-4,12-Diamin[2.2]paracyclophan 12**

Die Synthese von (rac)-**12** verlief analog zu der in der Literatur beschriebenen Vorschrift.<sup>[194]</sup>

#### **HPLC-Trennungen:**

Analytisch: CHIRALPAK®IB, *n*-Hexan/2-Propanol = 65/35, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 14,09 min und 17,44 min.

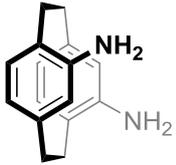
Semipräparativ: CHIRALPAK®IB, *n*-Hexan/2-Propanol = 65/35, Flussrate 18,0 mL min<sup>-1</sup>, 14,70 min und 20,02 min, Beladung 20 mg in Chloroform.

**Spez. Drehwert:** (-)-(S<sub>p</sub>)-**12**-E1:  $[\alpha]_D^{20} = -89^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (*c* = 2,4 g L<sup>-1</sup>, DCM) *er* = 98:2

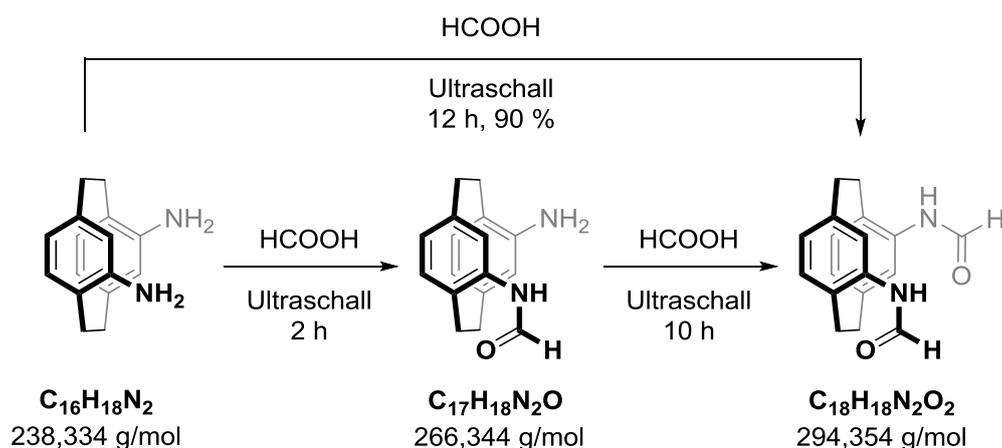
(+)-(R<sub>p</sub>)-**12**-E2:  $[\alpha]_D^{20} = +99^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (*c* = 2,1 g L<sup>-1</sup>, DCM) *er* = 99:1

#### **Kristallstruktur-Daten:**

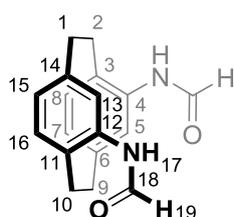
Die Kristallstruktur von (R<sub>p</sub>)-**12** wurden aus einer Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan erhalten.

Parameter	 (R <sub>p</sub> )-12
Identifikationscode: Glue182 Gerätetyp: Bruker D8-Venture	
Empirische Formel	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	238,32
T [K]	100,01
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,09 x 0,08 x 0,07
Einheitszelle	a = 8,2510(5) Å b = 11,6728(7) Å c = 12,6455(7) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	1217,92(12)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,300
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,590
F(000)	512,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	10,314–135,210
Limitierende Indizes	-9 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 14 -13 ≤ l ≤ 15
Beobachtete Reflexe	17601
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	2197 (0,0644)
Vollständigkeit bis θ	99,9 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0,5629 und 0,7536
Data / Restraints / Parameters	2197 / 0 / 166
GoF on F <sup>2</sup>	1,038
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0366, wR2 = 0,0977
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0392, wR2 = 0,0998
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,26 und -0,20
Flackparameter	0,1(8)

**(rac)-4,12-N-Diformamid[2.2]paracyclophan **14****



(rac)-4,12-Diamin[2.2]paracyclophan **12** (20 mg, 0,08 mmol) wurde in Ameisensäure (3 mL, 0,08 mmol) gelöst und für zwei oder zwölf Stunden im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Nach vollständiger Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/5 bis 0/1; kurze, schmale Säule) gereinigt. Bei einer Reaktionszeit von zwei Stunden entstand ein Gemisch aus mono- und difunktionalisiertem Edukt, welches sich leicht trennen ließ. Das monofunktionalisierte Produkt (rac)-**13** konnte durch weitere 10 Stunden im Ultraschallbad zum Produkt weiterreagieren. Das Produkt (rac)-**14** wurde durch eine Reaktionsdauer von 12 Stunden als weißer Feststoff (22 mg, 0,07 mmol, 90 %) erhalten.



Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 294,354 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert: 0,34 (Essigsäureethylester)

**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 1/8 Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 72,77; H 6,27; N 9,17

Gemessen [%]: C 72,81; H 6,54; N 8,79

**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,67-9,51 (m, 1H, H-19), 9,47-9,34 (m, 2H, H-19), 8,33-8,33 (m, 3H, H-17), 6,98-6,87 (m, 3H, H-5, H-13), 6,63-6,31 (m, 6H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,31-3,21 (m, 2H), 3,03-2,93 (m, 3H), 2,89-2,62 (m, 7H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 298 K, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  [ppm]):**

164,2, 163,8, 159,3, 159,1, 140,9, 140,2, 136,3, 136,1, 135,6, 135,6, 135,3, 135,1, 131,2, 130,8, 130,6, 130,5, 129,7, 129,3, 129,1, 122,8, 122,4, 121,8, 32,6, 32,5, 32,5, 32,4, 32,4, 32,2, 30,7.

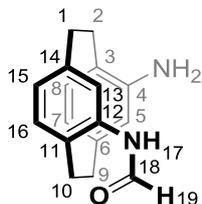
**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 373 K, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,19 (br s, 2H, H-19), 8,27 (d,  $^3J_{17,18} = 5,5$  Hz, 2H, H-17), 6,88 (br s, 2H, H-5, H-13), 6,55 (d,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,7$  Hz, 2H, H-7, H-15)\*, 6,42 (d, 2H,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7$  Hz, H-8, H-16)\*, 3,36-3,28 (m, 2H, H-1, H-2)\*\*, 3,05-2,96 (m, 2H, H-9, H-10)\*\*, 2,91-2,83 (m, 2H, H-1, H-2)\*\*, 2,79-2,68 (m, 2H, H-9, H-10)\*\*.

Die mit \* und \*\* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 294,1 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ ] $^{+}$  (80), 266,1 [ $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ ] $^{+}$  (20), 251,1 [ $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ ] $^{+}$  (5), 221,1 [ $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ ] $^{+}$ , 147,1 [ $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ ] $^{+}$  (100), 119,1 [ $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ ] $^{+}$  (85), 104,1 [ $\text{C}_8\text{H}_8$ ] $^{+}$ (40), 91,0 [ $\text{C}_7\text{H}_8$ ] $^{+}$  (25).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [ $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ ] $^{+}$ : 294,1368 u  
Gemessen: 294,1369 u



Summenformel:  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$

Molekulargewicht: 266,344 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,51 (Essigsäureethylester)

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

8,51 (d, <sup>3</sup>J<sub>19t,17t</sub> = 11,4 Hz, 1H, H-19t), 8,38 (d, <sup>3</sup>J<sub>19,17</sub> = 2,0 Hz, 1H, H-19c), 8,12 (d, <sup>3</sup>J<sub>17t,19t</sub> = 11,4 Hz, 1H, H-17t), 7,71 (d, <sup>4</sup>J<sub>5c,7c</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13c,15c</sub> = 1,8 Hz, 1H, H-5c, H-13c), 7,02 (br s, 1H, H-17c), 6,90 (d, <sup>4</sup>J<sub>5t,7t</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13t,15t</sub> = 1,8 Hz, 1H, H-5t, H-13t), 6,62 (d, <sup>3</sup>J<sub>8t,7t</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16t,15t</sub> = 7,8 Hz, H-8t, 1H, H-16t), 6,55 (d, <sup>3</sup>J<sub>8c,7c</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16c,15c</sub> = 7,8 Hz, 1H, H-8c, H-16c), 6,42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7t,8t</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15t,16t</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7t,5t</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15t,13t</sub> = 1,8 Hz, 1H, H-7t, H-15t), 6,38-6,27 (m, 3H, H-7c, H-15c, H-8t, H-16t, H-8c, H-16c), 6,13-6,04 (m, 2H, H-7c, H-15c, H-7t, H-15t), 5,80 (d, <sup>4</sup>J<sub>5t,7t</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13t,15t</sub> = 1,8 Hz, 1H, H-5t, H-13t), 5,69 (d, <sup>4</sup>J<sub>5c,7c</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13c,15c</sub> = 1,8 Hz, 1H, H-5c, H-13c), 3,76 (br s, 4H, NH<sub>2</sub>), 3,27-2,64 (m, 16H, H-1, H-2, H-9, H-10).

„c“ steht für *cis* und „t“ für *trans* ständige Protonen.

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

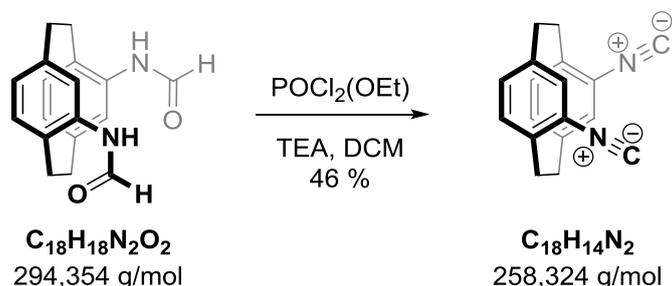
164,6, 159,5, 147,3, 145,8, 142,2, 141,6, 141,6, 141,1, 136,1, 136,1, 135,8, 135,4, 131,0, 130,8, 130,7, 130,0, 124,8, 124,6, 123,3, 122,9, 121,4, 120,0, 119,1, 117,3, 33,9, 33,7, 33,0, 32,9, 32,9, 32,8, 32,3, 30,3.

**MS-ESI-positiv m/z:** 267,148 [C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>.

**HR-MS (ESI-positiv) m/z:** Berechnet [C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>: 267,1492 u

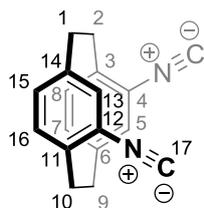
Gemessen: 267,1484 u

**(rac)-4,12-Diisocyan[2.2]paracyclophan 15**



(rac)-4,12-*N*-Diformamid[2.2]paracyclophan **14** (20 mg, 0,08 mmol) wurde in 2 mL eines Triethylamin-Dichlormethan-Gemischs (1:1) suspendiert und langsam unter Eiskühlung mit Dichlorphosphorsäureethylester (0,06 mL, 0,08 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich nach kurzer Zeit rötlich und wurde für 13 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung beendet. Die

wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (5/1) als Eluent gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**15** (10 mg, 0,04 mmol, 46 %) wurde als leicht gelblicher kristalliner Feststoff erhalten.



Summenformel:  $C_{18}H_{14}N_2$

Molekulargewicht: 258,317 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,45 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1)

**Elementaranalyse:**  $C_{18}H_{14}N_2 \cdot \frac{1}{4}$  Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 81,40; H 5,75; N 9,99

Gemessen [%]: C 81,44; H 5,55; N 10,13

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

6,96 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{13,15} = 1,7$  Hz, 2H, H-5, H-13), 6,62 (m, 4H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,54-3,46 (m, 2H, H-1, H-9), 3,26-3,17 (m, 2H, H-2, H-10), 3,14-3,08 (m, 2H, H-2, H-10), 2,90-2,82 (m, 2H, H-1, H-9).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

166,4 (C-17), 141,5 (C-3, C-11), 136,8 (C-6, C-14), 134,9 (C-8, C-16), 134,2 (C-7, C-15), 127,6 (C-4, C-12), 127,6 (C-5, C-13), 32,7 (C-1, C-9), 32,3 (C-2, C-10).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 258,1  $[C_{18}H_{14}N_2]^+$  (90), 129,0  $[C_9H_7N]^+$  (100), 102,0  $[C_8H_6]^+$  (35).

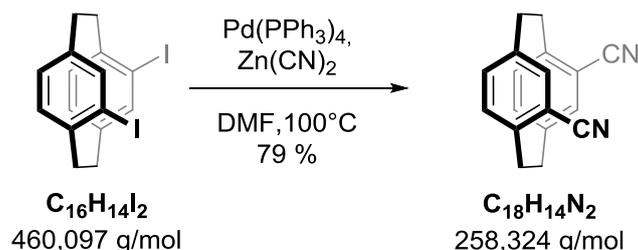
**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet  $[C_{18}H_{14}N_2]^+$ : 258,1157 amu

Gemessen: 258,1149 amu

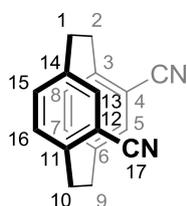
**HPLC-Trennung:**

Analytische HPLC: CHIRALPAK®IA, Methanol/Wasser = 90/10, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 5,60 min und 5,97 min.

**(rac)-4,12-Dicyan[2.2]paracyclophan 16**



(rac)-4,12-Diiod[2.2]paracyclophan **1** (50 mg, 0,11 mmol), Zinkcyanid (103 mg, 0,88 mmol) und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (13 mg, 0,01 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in 3 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und für 48 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden Dichlormethan und gesättigte wässrige EDTA-Lösung hinzugegeben, die Phasen getrennt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurden mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3/1) gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**16** (23 mg, 0,09 mmol, 79 % mit einer 7 %igen Verunreinigung) wurde als leicht gelblicher kristalliner Feststoff erhalten. Die Verunreinigung konnte erst im Zuge der HPLC Trennung entfernt werden.



Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 258,324 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert: 0,36 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3/1)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturdaten.<sup>[198]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,17 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,9$  Hz, 2H, H-5, H-13), 6,78 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 8,1$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9$  Hz, 2H, H-7, H-15), 6,67 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 8,1$  Hz, 2H, H-8, H-16), 3,65-3,55 (m, 2H, H-2, H-10), 3,32-3,24 (m, 2H, H-1, H-9), 3,24-3,17 (m, 2H, H-1, H-9), 3,09-3,01 (m, 2H, H-2, H-10).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

144,2 (C-3, C-11), 140,6 (C-4, C-12), 137,8 (C-7, C-15), 134,7 (C-8, C-16), 134,6 (C-5, C-13), 118,1 (C-17), 115,1 (C-6, C-14), 34,2 (C-2, C-10), 33,8 (C-1, C-9).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 258,1 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ] $^{+}$  (30), 129,0 [ $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ] $^{+}$  (100), 102,0 [ $\text{C}_8\text{H}_6$ ] $^{+}$  (10).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [ $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ] $^{+}$ : 258,1157 u  
Gemessen: 258,1154 u

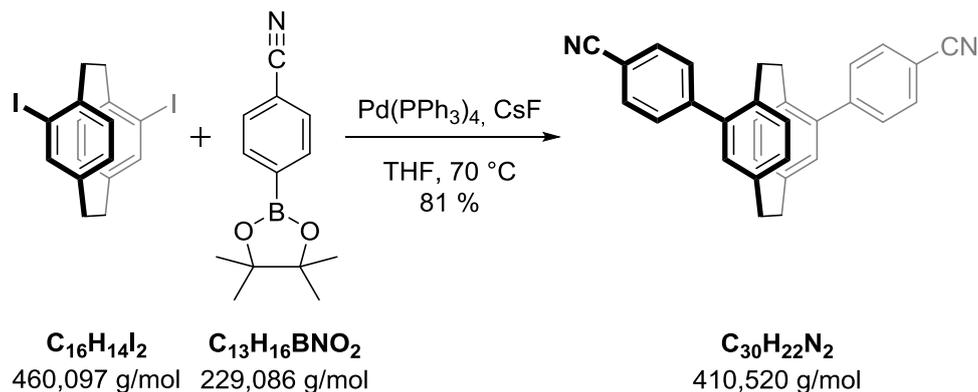
**HPLC-Trennung:**

Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IA*, *n*-Hexan/Ethanol = 80/20, Flussrate 1,0 mL min $^{-1}$ , 7,89 min und 9,44 min.

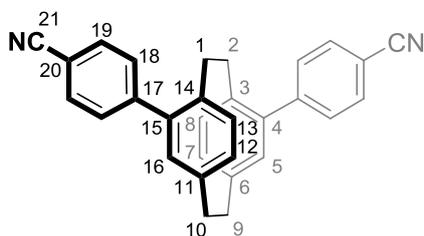
Semipräparativ: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IA*, *n*-Hexan/Ethanol = 80/20, Flussrate 18,0 mL min $^{-1}$ , 8,24 min und 9,90 min, Beladung 10 mg in Chloroform.

**Spez. Drehwert:** (-)-(*S<sub>p</sub>*)-**16-E1**:  $[\alpha]_D^{20} = -117,1^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ( $c = 4,2 \text{ g L}^{-1}$ , THF) *er* = 99:1  
(+)-(*R<sub>p</sub>*)-**16-E2**:  $[\alpha]_D^{20} = +115,5^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ( $c = 4,2 \text{ g L}^{-1}$ , THF) *er* = 99:1

**(rac)-4,15-Bis(4-cyanphenyl)[2.2]paracyclophan 18**



In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde (*rac*)-4,15-Diod-[2.2]paracyclophan **17** (100 mg, 0,22 mmol), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-benzonitril (105 mg, 0,46 mmol), Cäsiumfluorid (198 mg, 1,3 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (25 mg, 0,02 mmol) in 10 mL frisch getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 72 °C für 48 Stunden refluxiert. Die bräunliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und gesättigter wässriger EDTA-Lösung gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1) gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**18** (73 mg, 0,18 mmol, 81 %) wurde als leicht bräunlicher Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$

Molekulargewicht: 410,520 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,40 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 4/1)

**Elementaranalyse:**  $C_{30}H_{22}N_2 \cdot 4/10$  Essigsäureethylester  
 Berechnet [%]: C 85,15; H 5,70; N 6,28  
 Gemessen [%]: C 83,37; H 5,39; N 6,27

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,80-7,75 (m, 4H, H-19), 7,61-7,56 (m, 4H, H-18), 6,71 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,5$  Hz, 2H, H-5, H-16),  
 6,64-6,60 (m, 4H, H-7, H-12, H-8, H-13), 3,31-3,19 (m, 2H, H-9, H-10), 3,19-3,02 (m, 4H, H-1,  
 H-2, H-9, H-10), 2,61-2,49 (m, 2H, H-1, H-2).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

145,5 (C-17), 141,0 (C-4, C-12), 140,3 (C-6, C-11), 137,4 (C-3, C-14), 132,6 (C-8, C-13), 132,6  
 (C-19), 132,3 (C-7, C-12), 132,0 (C-5, C-16), 130,3 (C-18), 119,1 (C-21), 110,9 (C-20), 35,2 (C-9,  
 C-10), 33,5 (C-1, C-2).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 410,2 [ $C_{30}H_{22}N_2$ ] $^{+}$  (50), 206,1 [ $C_{15}H_{12}N$ ] $^{+}$  (100), 190,0  
 [ $C_{14}H_8N$ ] $^{+}$  (95), 179,1 [ $C_{13}H_9N$ ] $^{+}$ , 105,0 [ $C_8H_9$ ] $^{+}$  (10).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [ $C_{30}H_{22}N_2$ ] $^{+}$ : 410,1783 u  
 Gemessen: 410,1778 u

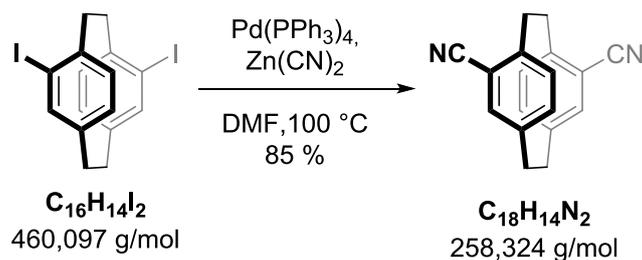
**HPLC-Trennung:**

Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol/Wasser = 95/5, Flussrate 1,0 mL min $^{-1}$ , 7,01 min  
 und 8,65 min.

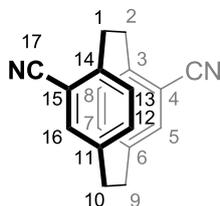
Semipräparative HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol/Wasser = 95/5, Flussrate 4,0 mL min $^{-1}$ ,  
 9,73 min und 11,46 min, Beladung 2,0 mg in Tetrahydrofuran.

**Spez. Drehwert:** (-)-(R<sub>p</sub>)-**18**-E1:  $[\alpha]_D^{20} = -532,7^\circ$  mL dm $^{-1}$  g $^{-1}$  (c = 4,7 g L $^{-1}$ , THF) er = 98:2  
 (+)-(S<sub>p</sub>)-**18**-E2:  $[\alpha]_D^{20} = +484,5^\circ$  mL dm $^{-1}$  g $^{-1}$  (c = 4,7 g L $^{-1}$ , THF) er = 97:3

**(rac)-4,15-Dicyan[2.2]paracyclophan **20****



(rac)-4,15-Diiod[2.2]paracyclophan **17** (200 mg, 0,43 mmol), Zinkcyanid (408 mg, 3,48 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (50 mg, 0,04 mmol) wurden unter Argonatmosphäre in 3 mL trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und für 48 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurden Dichlormethan und gesättigte wässrige EDTA-Lösung hinzugegeben, die Phasen getrennt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3/1) gereinigt. Das Produkt (rac)-**20** (94 mg, 0,37 mmol, 85 %) wurde als leicht gelblicher kristalliner Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$

Molekulargewicht: 258,324 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,47 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3/1)

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturdaten.<sup>[205]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,05 (d, 2H,  $^3J_{8,7}$ ,  $^3J_{13,12}$  = 8,0 Hz, H-8, H-13), 6,81 (d, 2H,  $^4J_{5,7}$ ,  $^4J_{16,12}$  = 2,0 Hz, H-5, H-16), 6,74 (dd, 2H,  $^3J_{7,8}$  =  $^3J_{12,13}$  = 8,0 Hz,  $^4J_{7,5}$  =  $^4J_{12,16}$  = 2,0 Hz, H-7, H-12), 3,63-3,50 (m, 2H, H-1, H-2), 3,36-3,24 (m, 2H, H-1, H-2), 3,24-3,14 (m, 2H, H-9, H-10), 3,14-3,05 (m, 2H, H-9, H-10).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

144,0 (C-3, C-14), 141,1 (C-6, C-11), 136,8 (C-5, C-16), 136,7 (C-7, C-12), 132,4 (C-8, C-13), 118,5 (C-17), 115,9 (C-4, C-15), 34,9 (C-9, C-10), 33,1 (C-1, C-2).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 258,1 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ] $^{+}$  (30), 129,0 [ $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ] $^{+}$  (100), 102,0 [ $\text{C}_8\text{H}_6$ ] $^{+}$  (10).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [ $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ] $^{+}$ : 258,1157 u  
Gemessen: 258,1153 u

**HPLC-Trennungen:**

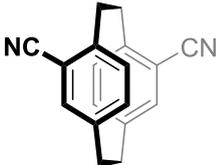
Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, *n*-Hexan/2-Propanol = 85/15, Flussrate 1,0 mL min $^{-1}$ , 9,66 min und 11,56 min.

Semipräparativ: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, *n*-Hexan/2-Propanol = 85/15, Flussrate 18,0 mL min $^{-1}$ , 10,31 min und 12,39 min, Beladung 11 mg in Chloroform.

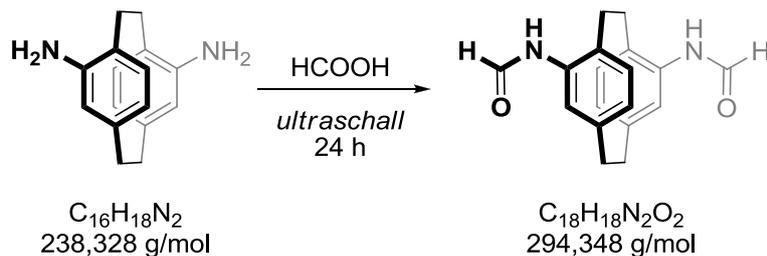
**Spez. Drehwert:** (-)-(*R<sub>p</sub>*)-**20**-E1:  $[\alpha]_D^{20} = -286,2^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ( $c = 4,2 \text{ g/L}$ , THF) *er* = 99:1  
(+)-(*S<sub>p</sub>*)-**20**-E2:  $[\alpha]_D^{20} = +290,6^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ( $c = 4,3 \text{ g/L}$ , THF) *er* = 99:1

**Kristallstruktur-Daten:**

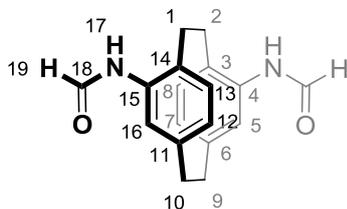
Die Kristallstruktur von (*S<sub>p</sub>*)-**20** wurden aus einer Tetrahydrofuranlösung durch Dampfdiffusion von Tetrahydrofuran in Cyclohexan erhalten.

Parameter	 (S <sub>p</sub> )-20
Identifikationscode: Glue200 Gerätetyp: Bruker D8-Venture	
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	258,31
T [K]	100
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,16 x 0,05
Einheitszelle	a = 7,3642(5) Å b = 12,3891(10) Å c = 14,3728(11) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	1311,31(17)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,308
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,602
F(000)	544,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	9,424–135,482
Limitierende Indizes	-8 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17
Beobachtete Reflexe	16145
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	2377 (0,0542)
Vollständigkeit bis θ	99,9 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0,3762 und 0,7535
Data / Restraints / Parameters	2377 / 0 / 181
GoF on F <sup>2</sup>	1,069
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0372, wR2 = 0,0929
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0378, wR2 = 0,0936
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,23 und -0,29
Flackparameter	0,3(2)

**(rac)-, (R<sub>p</sub>)- und (S<sub>p</sub>)-4,15-Diformamid[2.2]paracyclophan **22****



(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**22** (20 mg, 0,08 mmol) wurde mit Ameisensäure (9 mL, 0,24 mmol) in einem geschlossenen Reaktionsgefäß für 24 Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion (dunkel grüne Lösung) wurde das Reaktionsgemisch mit 2 mL Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/5) gereinigt. Das Produkt (25 mg, 0,08 mmol, 99 %) wurde als fahlbrauner Feststoff erhalten, welcher in Essigsäureethylester und DMSO gut löslich ist. Es ist zu beachten, dass bei Erhöhen der eingesetzten Stoffmenge die Ausbeute drastisch sinkt (Doppelte Stoffmenge entspricht einer 42 %igen Ausbeute).



Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molare Masse: 294,348 g/mol

R<sub>F</sub>-Wert: 0,41 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1 /5)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 298 K, DMSO, δ [ppm]):** (cis/trans-Gemisch)

9,75-9,63 (m, 1H, H-19t), 9,52-9,41 (m, 1H, H-19c), 8,51 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>17,19</sub> = 10,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>17,16</sub> = 2,5 Hz, NH-17t), 8,29-8,23 (m, 1H, NH-17c), 6,95-6,86 (m, 2H, H-8, H-13), 6,76-6,63 (m, 2H, H-7, H-12), 6,44-6,23 (m, 2H, H-5, H-16), 3,15-3,29 (m, 2H, H-1, H-2), 2,96-2,86 (m, 4H, H-9, H-10), 2,79-2,62 (m, 2H, H-1, H-2).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 363 K, DMSO, δ [ppm]):**

9,24 (br s, 2H, H-19), 8,33 (br s, 2H, NH-17), 6,90 (br s, 2H, H-8, H-13), 6,72 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7,6 Hz, H-7, H-12), 6,33 (br s, 2H, H-5, H-16), 3,31-3,20 (m, 2H, H-1, H-2), 2,98-2,87 (m, 4H, H-9, H-10), 2,81-2,71 (m, 2H, H-1, H-2).

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 298 K, DMSO, δ [ppm]):** (*cis/trans*-Gemisch)

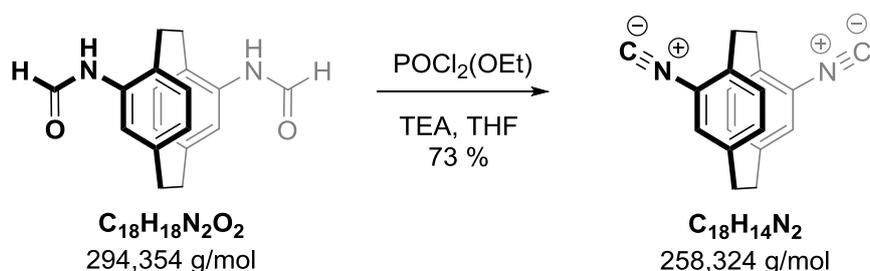
163,9 (C-18t), 158,9 (C-18c), 140,6, 140,7, 139,9, 139,8, 137,1, 137,0, 130,8, 130,1, 129,9, 129,8, 129,7, 128,7, 128,0, 127,8, 125,6, 122,8, 63,5, 34,2 (C-9, C-10), 34,1 (C-9, C-10), 34,0 (C-9, C-10), 33,9 (C-9, C-10), 30,7 (C-1, C-2), 30,5 (C-1, C-2), 30,2 (C-1, C-2), 30,1 (C-1, C-2).

**MS (EI) m/z (Intens. %):** 294,1 [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (95), 266,1 [C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (25), 147,1 [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO]<sup>+</sup> (70), 132,1 [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup> (5), 119,1 [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup> (100), 104,1 [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup> (35).

**HR-MS (EI):** Berechnet [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 294.1368 amu

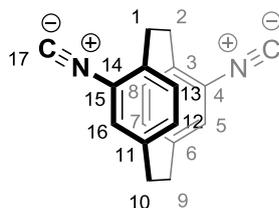
Gemessen: 294.1368 amu

**(rac)-, (R<sub>p</sub>)- und (S<sub>p</sub>)-4,15-Diisocyan[2.2]paracyclophan 23**



(*rac*)-, (*R<sub>p</sub>*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**22** (70 mg, 0,24 mmol) wurde in 8 mL Triethylamin/Tetrahydrofuran-Gemisch = 1/1 suspendiert und mit 260 µL Dichlorphosphorsäureethylester versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich rötlich. Es wurde für 13 Stunden gerührt und die Reaktion mit 20 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an

Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat = 5/1) gereinigt. Das Produkt (45 mg, 0,17 mmol, 73 %) konnte als leicht gelblicher kristalliner Feststoff isoliert werden.



Summenformel:  $C_{16}H_{14}N_2$

Molare Masse: 258,324 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,52 (Cyclohexan/Ethylacetat = 5 /1)

**Spez. Drehwert:** (+)-(S<sub>p</sub>)-**22**-E1:  $[\alpha]_D^{20} = +284,1^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 2,4 g/L, CHCl<sub>3</sub>)

(-)-(R<sub>p</sub>)-**22**-E2:  $[\alpha]_D^{20} = -287,4^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 2,4 g/L, CHCl<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,17 (d, 2H,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 8,0 \text{ Hz}$ , H-8, H-13), 6,61 (dd, 2H,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 8,0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{7,5} = ^3J_{12,16} = 1,9 \text{ Hz}$ , H-7, H-12), 6,41 (d, 2H,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,9 \text{ Hz}$ , H-5, H-16), 3,49-3,38 (m, 2H, H-9, H-10), 3,19-2,97 (m, 6H, H-9, H-10, H-1, H-2).

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

166,1 (C-17), 141,4 (C-3, C-14), 136,7 (C-6, C-11), 133,1 (C-7, C-12), 131,7 (C-5, C-16), 130,2 (C-8, C-13), 128,8 (C-17), 34,5 (C-1, C-2), 30,4 (C-9, C-10).

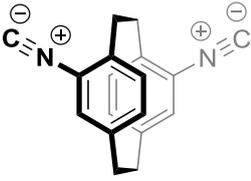
**MS (EI) m/z (Intens. %):** 258,2 [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (10), 129,1 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup> (10).

**HR-MS (EI):** Berechnet [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> - H]<sup>+</sup>: 257.1079 amu

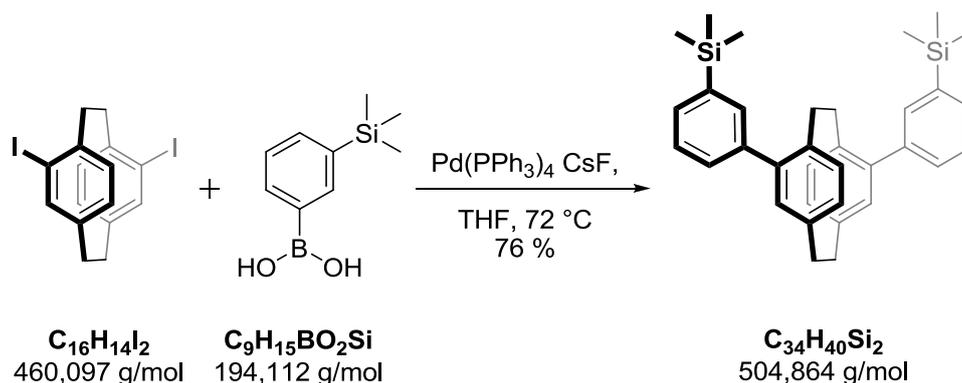
Gemessen: 257.1076 amu

**Kristallstruktur-Daten:**

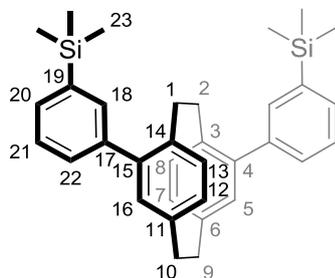
Die Kristallstruktur von (S<sub>p</sub>)-**23** wurden durch Verdampfen einer Dichlormethanolösung erhalten.

Parameter	 (S <sub>p</sub> )-23
Identifikationscode: Glue153	
Gerätetyp: Bruker X8-KappaApexII	
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	258,31
T [K]	100
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,11 x 0,07 x 0,05
Einheitszelle	a = 7,3476(4) Å
	b = 12,5435(8) Å
	c = 14,3903(9) Å
	α = 90°
	β = 90°
	γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	1326,28(14)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,294
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,595
F(000)	544,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	9,352–134,958
Limitierende Indizes	–6 ≤ h ≤ 8
	–10 ≤ k ≤ 14
	–17 ≤ l ≤ 17
Beobachtete Reflexe	3883
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	2109 (0,0235)
Vollständigkeit bis θ	95,6 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0,4073 und 0,7536
Data / Restraints / Parameters	2109 / 0 / 182
GoF on F <sup>2</sup>	1,077
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0325, wR2 = 0,0811
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0345, wR2 = 0,0824
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,15 und –0,19
Flackparameter	0,1(7)

**(rac)-4,15-Bis(3-trimethylsilylphenyl)[2.2]paracyclophan **24****



In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde (*rac*)-4,15-Diod-[2.2]paracyclophan **17** (800 mg, 1,74 mmol), 4-Trimethylsilylphenylboronsäure (743 mg, 3,83 mmol), Cäsiumfluorid (1,59 g, 10,43 mmol) und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (200 mg, 0,17 mmol) in 80 mL frisch getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 72 °C für 48 Stunden refluxiert. Die gräuliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und gesättigter wässriger EDTA-Lösung gewaschen. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**24** (668 mg, 1,32 mmol, 76 %) wurde mit einer 10 %igen nicht abtrennbaren Verunreinigung als leicht bräunlicher Feststoff erhalten. Diese konnte mittels HPLC abgetrennt werden.



Summenformel: C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Si<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 504,864 g/mol

R<sub>f</sub>-Wert: 0,16 (Cyclohexan)

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

7,66 (s, 2H, H-18), 7,61-7,55 (m, 4H, H-20, H-22), 7,54-7,50 (m, 2H, H-21), 6,77 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1,9 Hz, H-5, H-16), 6,75 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 7,9 Hz, H-8, H-13), 6,62 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1,9 Hz, H-7, H-12), 3,33-3,23 (m, 2H, H-9, H-10), 3,23-3,10 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,62-2,50 (m, 2H, H-1, H-2), 0,38 (s, 18H, H-23).

**<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):**

142,9 (C-4, C-15), 140,7 (C-19), 140,5 (C-17), 139,7 (C-6, C-11), 137,6 (C-3, C-14), 135,2 (C-18), 132,3 (C-8, C-13), 132,0 (C-5, C-16), 131,9 (C-20)\*, 131,3 (C-7, C-12), 130,0 (C-22)\*, 128,1 (C-21), 35,3 (C-9, C-10), 33,6 (C-1, C-2), -0,9 (C-23).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

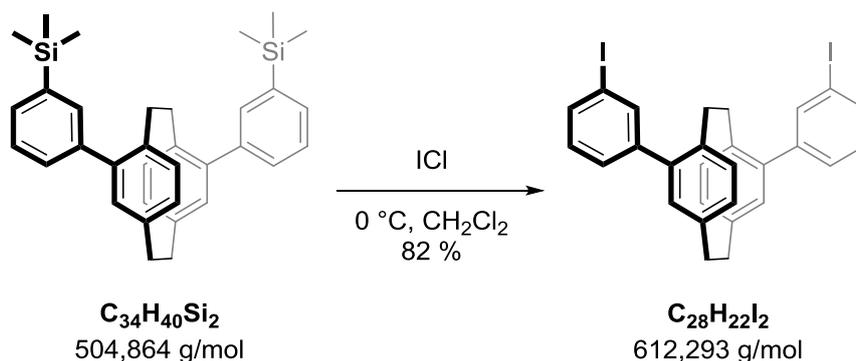
**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 504,2 [C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (23), 489,2 [C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (5), 432,1 [C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>Si]<sup>+</sup> (5), 416,1 [C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>Si]<sup>+</sup> (10), 253,1 [C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>Si]<sup>+</sup> (10), 237,1 [C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Si]<sup>+</sup> (40), 221,0 [C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Si]<sup>+</sup> (5), 179,0 [C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup> (15), 165,0 [C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup> (5), 73,0 [C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Si]<sup>+</sup> (100), 59,1 [C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>Si]<sup>+</sup> (5).

**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 504,2669 u  
Gemessen: 504,2664 u

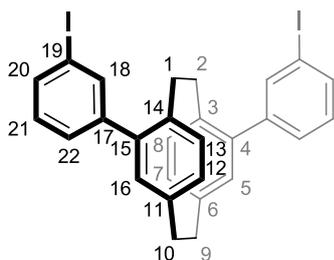
**HPLC-Trennung:**

Analytische HPLC: CHIRALPAK®IB, Methanol = 100 %, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 4,34 min und 4,82 min. Die Verunreinigung konnte nicht abgetrennt werden.

**(rac)-4,15-Bis(3-iodophenyl)[2.2]paracyclophan 25**



In einem 25 mL Rundkolben wurde (rac)-4,15-Bis(3-trimethylsilylphenyl)-[2.2]paracyclophan **24** (350 mg, 0,69 mmol) vorgelegt und in 12 mL Dichlormethan gelöst. Iodmonochlorid (1,4 mL, 1M in Dichlormethan, 1,40 mmol) wurde langsam bei 0 °C hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter wässriger Natriumsulfitlösung bis zur Entfärbung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 40/1) gereinigt. Das Produkt (rac)-**25** (346 mg, 0,57 mmol, 82 %) wurde als kristalliner weißer Feststoff erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{I}_2$

Molekulargewicht: 612,293 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,36 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 40/1)

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{I}_2 \cdot \frac{1}{2}$  Cyclohexan

Berechnet [%]: C 56,90; H 4,31

Gemessen [%]: C 56,62; H 3,99

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,83 (s, 2H, H-18), 7,71 (d,  $^3J_{20,21} = 7,8$  Hz, 2H, H-20), 7,45 (d,  $^3J_{22,21} = 7,6$  Hz, 2H, H-22), 7,21 (dd,  $^3J_{21,20} = 7,8$  Hz,  $^3J_{21,22} = 7,6$  Hz, 2H, H-21), 6,66 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 2,0$  Hz, H-5, H-16), 6,65 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 8,1$  Hz, 2H, H-8, H-13), 6,57 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 8,1$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 2,0$  Hz, 2H, H-7, H-12), 3,28-3,18 (m, 2H, H-9, H-10), 3,18-3,05 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,64-2,53 (m, 2H, H-1, H-2).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

143,4 (C-17), 141,1 (C-4, C-15), 140,0 (C-6, C-11), 138,5 (C-18), 137,4 (C-3, C-14), 136,0 (C-20), 132,4 (C-8, C-16), 131,9 (C-5, C-16), 131,9 (C-7, C-12), 130,4 (C-21), 129,1 (C-22), 94,7 (C-19), 35,2 (C-9, C-10), 33,4 (C-1, C-2).

**MS-EI (%-Intensität) m/z:** 612,0 [ $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{I}_2$ ] $^{+}$  (60), 485,1 [ $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{I}$ ] $^{+}$  (5), 358,2 [ $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ ] $^{+}$  (5), 307,0 [ $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{I}$ ] $^{+}$  (50), 179,1 [ $\text{C}_{14}\text{H}_{11}$ ] $^{+}$  (100).

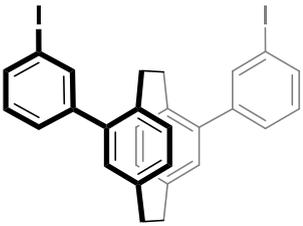
**HR-MS (EI) m/z:** Berechnet [ $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{I}_2$ ] $^{+}$ : 611,9811 u  
Gemessen: 611,9804 u

**HPLC-Trennung:**

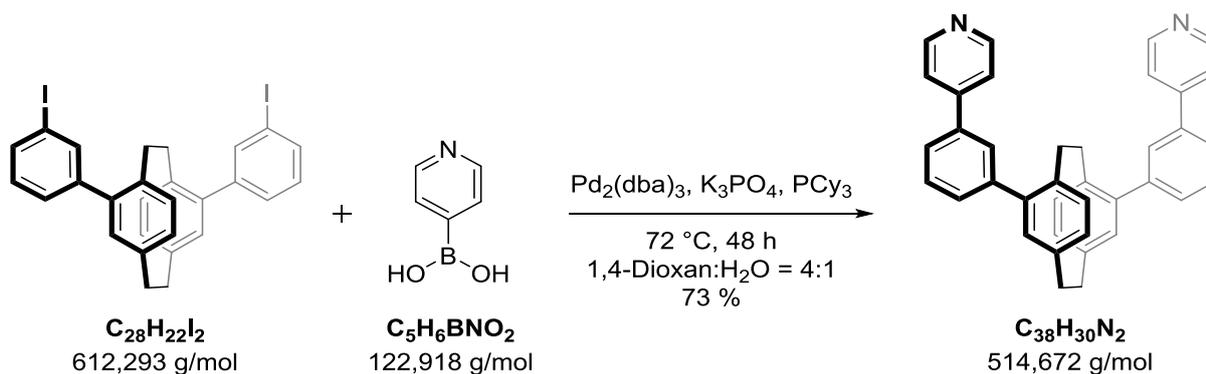
Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol = 100 %, Flussrate 1,0 mL min $^{-1}$ , 6,44 min und 7,92 min. Die Verunreinigung konnte nicht abgetrennt werden.

**Kristallstruktur-Daten:**

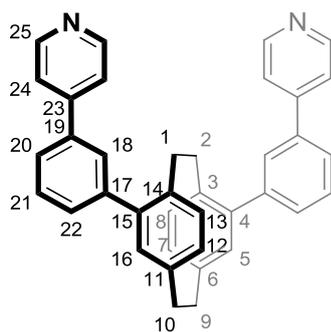
Die Kristallstruktur von (*rac*)-**25** wurden aus einer Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan als Konglomerat erhalten.

Parameter	 (rac)-25
Identifikationscode: Glue160 Gerätetyp: Bruker D8-Venture	
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> I <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	612,25
T [K]	99,99
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,22 x 0,16 x 0,12
Einheitszelle	a = 7,6750(4) Å b = 16,3779(11) Å c = 17,5625(12) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	2207,6(2)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,842
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	2,862
F(000)	1184,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	0,6174–55,996
Limitierende Indizes	-8 ≤ h ≤ 10 -21 ≤ k ≤ 20 -23 ≤ l ≤ 23
Beobachtete Reflexe	7598
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	4762 (0,0260)
Vollständigkeit bis θ	99,4 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0,6174 und 0,7460
Data / Restraints / Parameters	4762 / 0 / 272
GoF on F <sup>2</sup>	1,151
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0288, wR2 = 0,0714
R-Indizes (Gesamtdata)	R1 = 0,0311, wR2 = 0,0721
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0,72 und -1,01
Flackparameter	-0,02(4)

**(rac)-4,15-Bis(3-(pyridin-4-yl)phenyl)[2.2]paracyclophan 26**



In einem 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurde (*rac*)-4,12-Bis(3-iodphenyl)-[2.2]paracyclophan **25** (150 mg, 0,24 mmol), 4-Pyridinboronsäure (69 mg, 0,56 mmol), Kaliumphosphat (312 mg, 1,47 mmol), Tricyclohexylphosphan (8 mg, 0,03 mmol) und  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  (38 mg, 0,04 mmol) in 12 mL 1,4-Dioxan und 3 mL Wasser gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 72 °C für 48 Stunden refluxiert. Die bräunliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Gemisch aus gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und EDTA-Lösung beendet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2/1 + 5 % Triethylamin) gereinigt. Das Produkt (*rac*)-**26** (90 mg, 0,18 mmol, 73 %) wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten, der mit 9 % 4,4'-Bipyridin verunreinigt war. Dieses konnte durch HPLC-Trennungen abgetrennt werden.



Summenformel:  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2$

Molekulargewicht: 514,672 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,28 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2/1 + 5 % Triethylamin)

**Elementaranalyse:**  $C_{38}H_{30}N_2 \cdot \frac{9}{10}$  Essigsäureethylester  
 Berechnet [%]: C 84,12; H 6,31; N 4,72  
 Gemessen [%]: C 84,01; H 6,223; N 4,64

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

8,79-8,69 (m, 4H, H-25), 7,74 (s, 2H, H-18), 7,70-7,64 (m, 6H, H-20, H-21, H-22), 7,64-7,60 (m, 4H, H-24), 6,82 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{16,12} = 1,9$  Hz, H-5, H-16), 6,76 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,8$  Hz, 2H, H-8, H-13), 6,66 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9$  Hz, 2H, H-7, H-12), 3,36-3,25 (m, 2H, H-9, H-10), 3,25-3,13 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,73-2,59 (m, 2H, H-1, H-2).

**$^{13}C$ -NMR (125 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

150,3 (C-25), 148,7 (C-23), 142,2 (C-17), 142,2 (C-4, C-12), 140,0 (C-6, C-11), 138,6 (C-19), 137,5 (C-3, C-14), 132,5 (C-8, C-13), 132,1 (C-5, C-16), 131,8 (C-7, C-12), 130,4 (C-20)\*, 129,6 (C-21), 128,6 (C-18), 125,8 (C-22)\*, 122,0 (C-24), 35,3 (C-9, C-10), 33,6 (C-1, C-2).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**MS-ESI positiv m/z:** 515,248 [ $C_{38}H_{30}N_2$ ]<sup>+</sup>, 258,127 [ $C_{38}H_{30}N_2$ ]<sup>2+</sup>.

**HR-MS (ESI-positiv) m/z:** Berechnet [ $C_{38}H_{30}N_2$ ]<sup>+</sup>: 515,2482 u  
 Gemessen: 515,2483 u

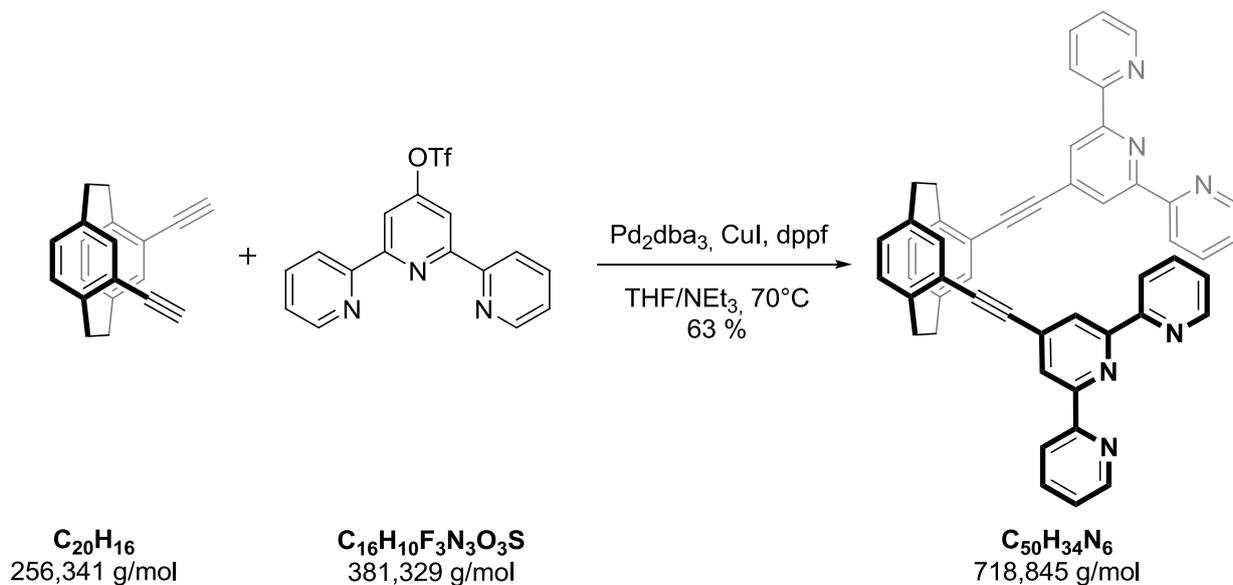
**HPLC-Trennungen:**

Analytische HPLC: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol = 100 %, Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 9,24 min und 14,98 min.

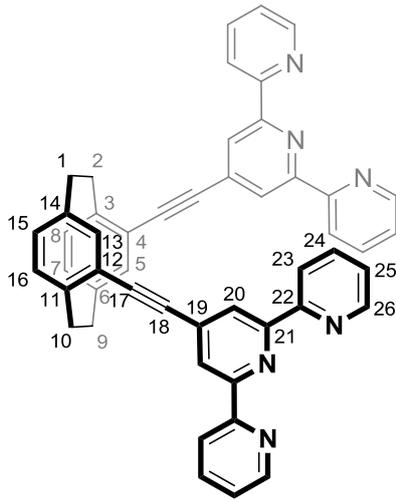
Semipräparativ: *CHIRALPAK<sup>®</sup>IB*, Methanol = 100 %, Flussrate 18,0 mL min<sup>-1</sup>, 12,33 min und 17,52 min, Beladung 19 mg in THF.

**Spez. Drehwert** (-)-(R<sub>p</sub>)-**26**-E1:  $[\alpha]_D^{20} = -161,0^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 4,5 g L<sup>-1</sup>, THF) er = 99:1  
 (+)-(S<sub>p</sub>)-**26**-E2:  $[\alpha]_D^{20} = +161,3^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 4,3 g L<sup>-1</sup>, THF) er = 99:1

**(rac)- und (R<sub>p</sub>)-4,12-Bis-(4-ethinyl-2,2':6',2''-terpyridyl)[2.2]paracyclophan 30**



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden (*rac*)- oder (*R<sub>p</sub>*)-4,12-Diethinyl-[2.2]paracyclophan **28** (100 mg, 0,39 mmol), 4'-Triflat-2,2':6',2''-terpyridin **29** (33 mg, 0,86 mmol), 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (22 mg, 0,04 mmol), Kupferiodid (9 mg, 0,06 mmol) und [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]·CHCl<sub>3</sub> (40 mg, 0,04 mmol) in 10 mL Tetrahydrofuran und 20 mL Triethylamin gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 72 °C für 48 Stunden refluxiert. Die bräunliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Gemisch aus gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und EDTA-Lösung versetzt, um die Reaktion zu beenden. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde an neutralem Aluminiumoxid (Cyclohexan/Essigsäurethylester = 9/1) gereinigt. Das Produkt (*rac*)- oder (*R<sub>p</sub>*)-**30** (177 mg, 0,25 mmol, 63 %) wurde jeweils als fahlgelber Feststoff erhalten.



Summenformel:  $C_{50}H_{34}N_6$

Molekulargewicht: 718,845 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,19 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 9/1)

**Elementaranalyse:**  $C_{50}H_{34}N_6 \cdot \frac{2}{3}$  Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 81,35; H 5,10; N 10,81

Gemessen [%]: C 81,09; H 5,06; N 10,93

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

8,63-8,53 (m, 12H, H-20, H-23, H-26), 7,82 (ddd,  $^3J_{24,23} = 7,7$  Hz,  $^3J_{24,25} = 7,7$  Hz,  $^4J_{24,26} = 1,8$  Hz, 4H, H-24), 7,29 (ddd,  $^3J_{25,24} = 7,7$  Hz,  $^3J_{25,26} = 7,7$  Hz,  $^4J_{25,23} = 1,8$  Hz, 4H, H-25), 7,21 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,6$  Hz, 2H, H-5, H-13), 6,66-6,58 (m, 4H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,81-3,73 (m, 2H, H-2, H-10), 3,36-3,28 (m, 2H, H-1, H-9), 3,19-3,10 (m, 2H, H-1, H-9), 3,03-2,93 (m, 2H, H-2, H-10).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

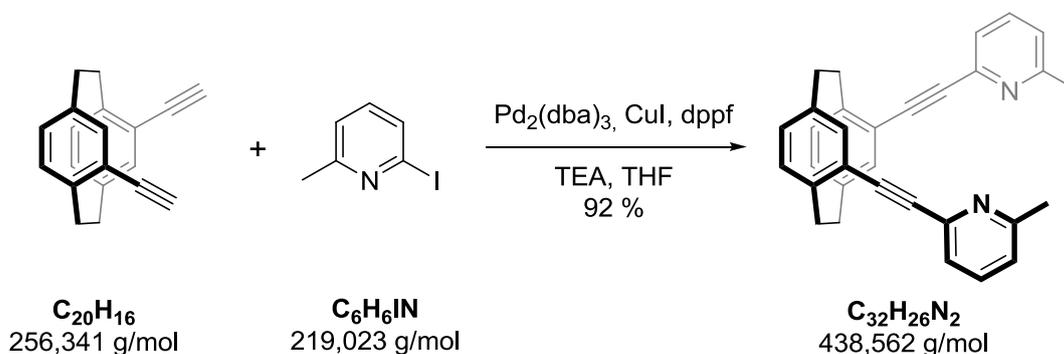
155,7 (C-21), 155,5 (C-22), 149,1 (C-26), 143,0 (C-3, C-11), 140,1 (C-6, C-14), 137,3 (C-24), 135,1 (C-5, C-13), 134,3 (C-7, C-15), 134,2 (C-19), 133,8 (C-8, C-16), 124,3 (C-4, C-12), 124,1 (C-25), 123,2 (C-20), 121,5 (C-23), 94,1 (C-17), 91,4 (C-18), 34,6 (C-2, C-10), 34,2 (C-1, C-9).

**MS-ESI (positiv) m/z:** 360,150  $[C_{50}H_{34}N_6+H]^{2+}$ , 719,292  $[C_{50}H_{34}N_6+H]^+$ , 741,274  $[C_{50}H_{34}N_6+Na]^+$ .

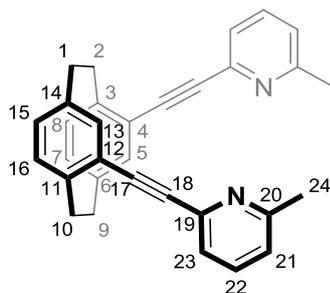
**HR-MS (ESI-positiv) m/z:** Berechnet  $[C_{50}H_{34}N_6+H]^+$ : 719,2918 u  
Gemessen: 719,2915 u

Spez. Drehwert: (+)-(*R<sub>p</sub>*)-**30**:  $[\alpha]_D^{20} = +274,8^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ( $c = 7,1 \text{ g L}^{-1}$ , THF)

**(*rac*)- und (*S<sub>p</sub>*)-4,12-Bis-(2-(6-methylpyridin-2-yl)ethynyl)2.2]paracyclophan **34****



In einem 25 mL Schlenkcolben wurden (*rac*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-4,12-Diethynyl[2.2]paracyclophan **28** (100 mg, 0,39 mmol), 2-Iod-6-methylpyridin (176 mg, 0,86 mmol), 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen (21 mg, 0,04 mmol), Kupferiodid (9 mg, 0,06 mmol) und  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  (40 mg, 0,04 mmol) in 10 mL Tetrahydrofuran und 20 mL Triethylamin gelöst und mehrfach entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 25 °C für 48 Stunden gerührt. Die bräunliche Lösung wurde durch Einsatz eines Gemisches aus gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und EDTA-Lösung beendet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/1 + 5 % Triethylamin) gereinigt. Das Produkt (*rac*)- oder (*S<sub>p</sub>*)-**34** (157 mg, 0,36 mmol, 92 %) wurde jeweils als fahlgelber Feststoff erhalten.



Summenformel:  $C_{32}H_{26}N_2$

Molekulargewicht: 438,562 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,68 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1/1 + 5 % Triethylamin)

**Elementaranalyse:**  $C_{32}H_{26}N_2 \cdot \frac{1}{5}$  Essigsäureethylester

Berechnet [%]: C 86,36; H 6,10; N 6,14

Gemessen [%]: C 86,24; H 6,33; N 5,97

**$^1H$ -NMR (500 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,61 (dd,  $^3J_{22,21} = 7,7$  Hz,  $^3J_{22,23} = 7,7$  Hz, 2H, H-22), 7,50 (d,  $^3J_{23,22} = 7,7$  Hz, 2H, H-23), 7,20 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,5$  Hz, 2H, H-5, H-13), 7,13 (d,  $^3J_{21,22} = 7,7$  Hz, 2H, H-21), 6,61-6,54 (m, 4H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,80-3,70 (m, 2H, H-2, H-10), 3,30-3,20 (m, 2H, H-1, H-9), 3,13-3,03 (m, 2H, H-1, H-9), 2,97-2,87 (m, 2H, H-2, H-10), 2,63 (s, 6H, H-24).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

158,8 (C-20), 143,1 (C-19), 143,1 (C-3, C-11), 139,9 (C-6, C-14), 136,8 (C-22), 134,9 (C-5, C-13), 134,0 (C-7, C-15), 133,7 (C-8, C-16), 125,1 (C-23), 124,1 (C-4, C-12), 122,6 (C-21), 92,4 (C-18), 89,8 (C-17), 34,6 (C-2, C-10), 34,0 (C-1, C-9), 24,5 (C-24).

**MS-ESI (positiv, 6 eV) m/z:** 439,3  $[M+H]^+$ , 220,1  $[M+H]^{2+}$ .

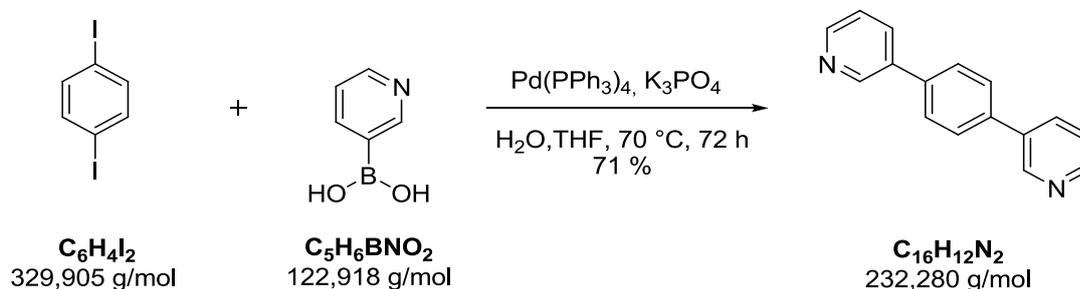
**HR-MS (positiv) m/z:** Berechnet  $[C_{32}H_{26}N_2+H]^+$ : 439,2169 u

Gemessen: 439,2170 u

**Spez. Drehwert:** (-)-(S<sub>p</sub>)-**34**:  $[\alpha]_D^{20} = -515,5^\circ \text{ mL dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (c = 4,0 g L<sup>-1</sup>, Acetonitril)

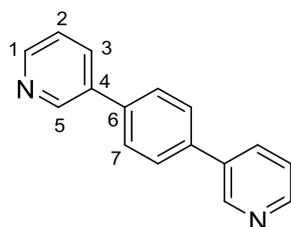
## 5.2.5 Darstellung verbrückender Liganden

### 1,4-Bis(3-pyridyl)benzol **33**



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 1,4-Diiodbenzol (200 mg, 0,61 mmol), 3-Pyridinboronsäure (165 mg, 1,34 mmol), Kaliumphosphat (518 mg, 2,44 mmol) und  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (70 mg, 0,06 mmol) in 20 mL Tetrahydrofuran und 4 mL Wasser suspendiert, entgast und für 72 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die Reaktionsmischung wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit destilliertem Wasser und gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2/1) gereinigt. Das Produkt **33** (100 mg, 0,43 mmol, 71 %, Literatúrausbeute: 56 %<sup>[68]</sup>) wurde als fahlgelber Feststoff erhalten.

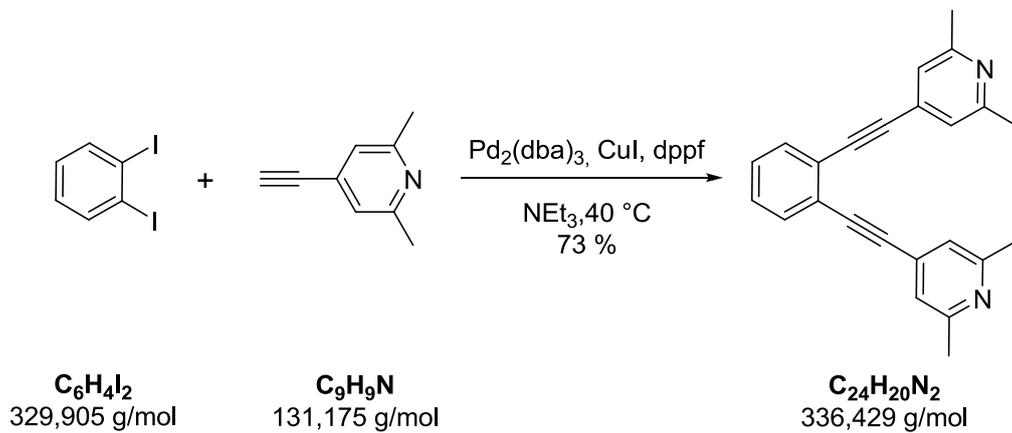
Die analytischen Daten entsprechen den Literaturdaten.<sup>[68]</sup>



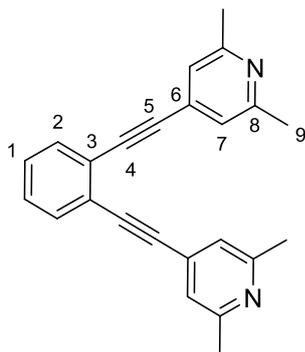
#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>, δ [ppm]):

8,91 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,3</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5), 8,63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 4,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-1), 7,94 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 7,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,1</sub> = 1,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-3), 7,71 (s, 4H, H-7), 7,40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7,9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 4,8 Hz, 2H, H-2).

**1,2-Bis(4-ethinyl-2,6-dimethylpyridyl)benzol 35**



In einem 25 mL Schlenkcolben wurden 1,2-Diiodbenzol (148 mg, 0,45 mmol), 2,6-Dimethyl-4-ethinylpyridin (124 mg, 0,94 mmol), 1,1'-Bis-(diphenylphosphan)ferrocen (10 mg, 0,02 mmol), Kupferiodid (1 mg, 0,01 mmol) und  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{CHCl}_3$  (49 mg, 0,05 mmol) in 10 mL Triethylamin gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 12 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Gemisch aus gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und EDTA-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2/1 + 5 % Triethylamin) gereinigt. Das Produkt wurde als fahlgelber Feststoff (111 mg, 0,33 mmol, 73 %) erhalten.



Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$

Molekulargewicht: 336,429 g/mol

$R_f$ -Wert: 0,34 (Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2/1 + 5 % Triethylamin)

**Elementaranalyse:**  $C_{24}H_{20}N_2 \cdot \frac{1}{10}$  Essigsäureethylester  
Berechnet [%]: C 84,89; H 6,07; N 8,11  
Gemessen [%]: C 84,76; H 6,36; N 7,81

**$^1H$ -NMR (500 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,57 (dd,  $^3J_{2,1} = 5,8$  Hz,  $^4J_{2,1'} = 3,3$  Hz, 2H, H-2), 7,38 (dd,  $^3J_{1,2} = 5,8$  Hz,  $^4J_{1,2'} = 3,3$  Hz, 2H, H-1),  
7,11 (s, 4H, H-7), 2,52 (s, 12H, H-9).

**$^{13}C$ -NMR (126 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

158,0 (C-8), 132,2 (C-7), 131,9 (C-6), 129,0 (C-2), 125,5 (C-3), 122,2 (C-1), 91,7 (C-5), 91,6  
(C-4), 24,4 (C-9).

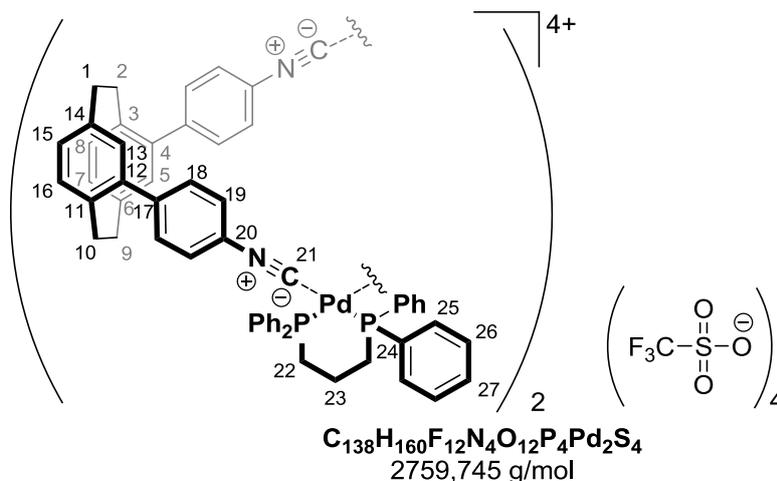
**MS-ESI (positiv) m/z:** 337,17 [ $C_{24}H_{20}N_2+H$ ]<sup>+</sup>, 169,09 [ $C_{48}H_{40}N_4+H$ ]<sup>2+</sup>.

**HR-MS-ESI (positiv) m/z:** Berechnet [ $C_{24}H_{20}N_2+H$ ]<sup>+</sup>: 337,1699 u  
Gemessen: 337,1696 u

## 5.2.6 Palladium(II)haltige Metallkomplexe

### $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-10}\}_2](\text{OTf})_4\}$ beziehungsweise $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_p)\text{-10}\}_2](\text{OTf})_4\}$

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (3,98 mg, 4,87  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Acetonitril- $\text{d}_3$  wurde zu einer Lösung des Liganden  $(S_p)$ - oder  $(R_p)$ -**10** (2,0 mg, 4,87  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Acetonitril- $\text{d}_3$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



#### $^1\text{H-NMR}$ (499 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , $\delta$ [ppm]):

7,89-7,79 (m, 16H, H-25), 7,69-7,54 (m, 24H, H-26, H-27), 7,37-7,28 (m, 8H, H-19)\*, 7,27-7,18 (m, 8H, H-18)\*, 6,83 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7$  Hz, 4H, H-8, H-16), 6,79 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,8$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9$  Hz, 4H, H-7, H-15), 6,53 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{13,15} = 1,9$  Hz, 4H, H-5, H-13), 3,45-3,35 (m, 4H, H-2, H-10), 3,23-3,03 (m, 16H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-22), 2,82-2,71 (m, 4H, H-1, H-9), 2,66-2,47 (m, 4H, H-23).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

#### $^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , $\delta$ [ppm], externer Standard):

2,20 (s).

#### $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, 298 K, $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , $\delta$ [ppm], externer Standard):

-79,10 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

$$D = 3,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 24,58 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

464,119 [Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**10**}<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, [Pd(dppp){(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**10**}]<sup>2+</sup>, 625,161 [[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**10**}<sub>2</sub>](F)]<sup>3+</sup>, 669,143 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**10**}<sub>2</sub>](OTf)]<sup>3+</sup>, 1078,192 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**10**}<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

**{[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(rac)-**10**}<sub>2</sub>](OTf)<sub>4</sub>}**

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

7,88-7,78 (m, 16H, H-25), 7,68-7,55 (m, 24H, H-26, H-27), 7,33-7,29 (m, 8H, H-19)\*, 7,26-7,18 (m, 8H, H-18)\*, 6,83 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 7,7 Hz, 4H, H-8, H-16), 6,79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,9 Hz, 4H, H-7, H-15), 6,55 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,9 Hz, 4H, H-5, H-13), 3,46-3,36 (m, 4H, H-2, H-10), 3,24-3,04 (m, 16H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-22), 2,81-2,71 (m, 4H, H-1, H-9), 2,65-2,47 (m, 4H, H-23).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

2,21 (s).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

-79,12 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

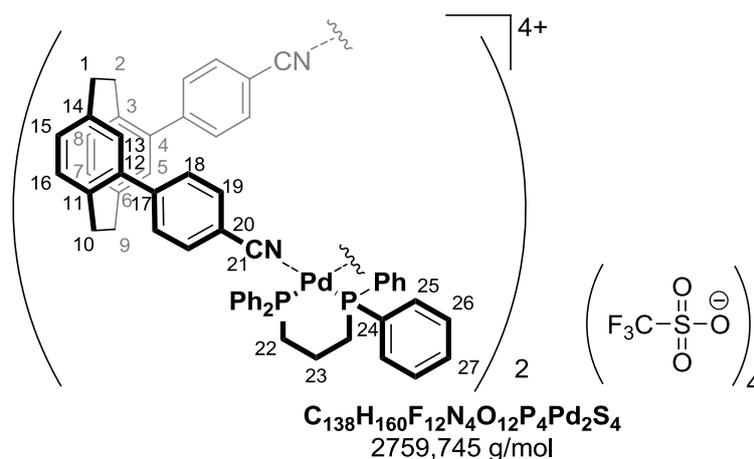
$$D = 3,51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 24,43 \text{ \AA}$ .

Die massenspektrometrischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

**$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-11}\}_2](\text{OTf})_4\}$  beziehungsweise  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_p)\text{-11}\}_2](\text{OTf})_4\}$** 

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (3,98 mg, 4,87  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  wurde zu einer Lösung des Liganden ( $S_p$ )- oder ( $R_p$ )-**11** (2,0 mg, 4,87  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht, zeigte jedoch nur den freien Liganden. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.


 **$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,92-7,75 (m, 16H, H-25), 7,71-7,54 (m, 32H, H-19\*, H-26, H-27), 7,49-7,43 (m, 8H, H-18)\*, 6,86 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7$  Hz, 4H, H-8, H-16), 6,82 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,7$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9$  Hz, 4H, H-7, H-15), 6,61 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{13,15} = 1,9$  Hz, 4H, H-5, H-13), 3,50-3,41 (m, 4H, H-2, H-10), 3,22-3,15 (m, 4H, H-1, H-9), 3,15-3,05 (m, 4H, H-2, H-10), 3,04-2,96 (m, 8H, H-22), 2,81-2,72 (m, 4H, H-1, H-9), 2,60-2,41 (m, 4H, H-23).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

 **$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

15,89 (s).

 **$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,22 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

$$D = 4,46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 19,22 \text{ \AA}$ .



**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta$  [ppm]):**

7,90-7,79 (m, 16H, H-25), 7,70-7,54 (m, 32H, H-19\*, H-26, H-27), 7,49-7,43 (m, 8H, H-18)\*, 6,86 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,7 \text{ Hz}$ , 4H, H-8, H-16), 6,82 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9 \text{ Hz}$ , 4H, H-7, H-15), 6,62 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{13,15} = 1,9 \text{ Hz}$ , 4H, H-5, H-13), 3,50-3,42 (m, 4H, H-2, H-10), 3,23-3,15 (m, 4H, H-1, H-9), 3,14-3,06 (m, 4H, H-2, H-10), 3,03-2,96 (m, 8H, H-22), 2,81-2,72 (m, 4H, H-1, H-9), 2,59-2,42 (m, 4H, H-23).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

15,92 (s).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,26 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

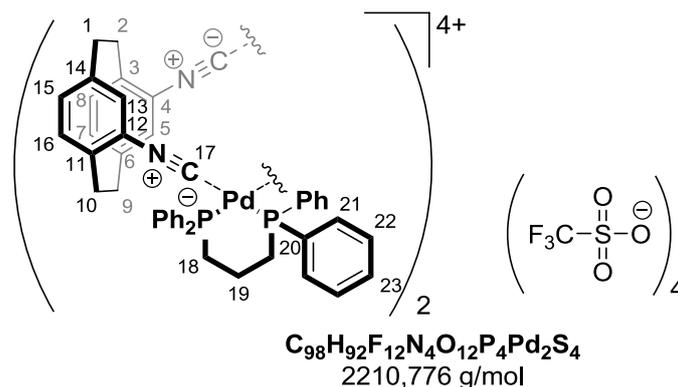
$$D = 4,50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 19,07 \text{ \AA}$ .



**$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(\text{rac})\text{-15}\}_2](\text{OTf})_4\}$** 

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (2,23 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Acetonitril- $\text{d}_3$  wurde zu einer Lösung des Liganden *(rac)*-**15** (2,0 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Acetonitril- $\text{d}_3$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.


 **$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,80-7,63 (m, 16H, H-dppp), 7,53-7,31 (m, 24H, H-dppp), 6,76-6,70 (m, 6H, H-5, H-13, H-7, H-15, H-8, H-16), 6,66-6,57 (m, 6H, H-5, H-13, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,00-2,65 (m, 16H, Ethyl), 2,58-2,48 (m, 4H, H-19), 2,46-2,22 (m, 8H, Ethyl).

 **$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

2,76 (s), 1,84 (s).

 **$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-78,96 (s).

 **$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$$D = 6,68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 20,35 \text{ \AA}$ .

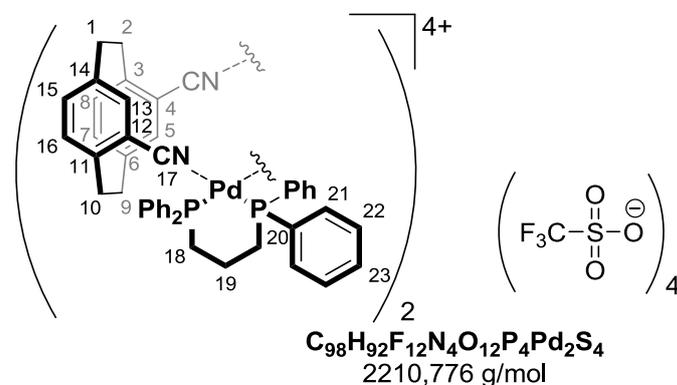
**MS-ESI (positiv) m/z:**

388,085	$[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}_2]^{4+}$ ,	$[\text{Pd}(\text{dppp})\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}]^{2+}$ ,	538,776
	$\{\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}_2\}(\text{NO}_3)^{3+}$ ,	567,764	$\{\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}_2\}(\text{OTf})^{3+}$ ,
	$\{\text{Pd}(\text{dppp})\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}\}(\text{NO}_3)^+$ ,	882,640	$\{\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}_2\}(\text{OTf})(\text{NO}_3)^{2+}$ ,
	$\{\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}_2\}(\text{OTf})_2^{2+}$ ,		$\{\text{Pd}(\text{dppp})\{\textit{rac}\text{-}\mathbf{15}\}\}(\text{OTf})^+$ .

Die Kristallstrukturdaten befinden sich im Anhang.

**$\{\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{R}_p\text{-}\mathbf{16}\}_2\}(\text{OTf})_4$  beziehungsweise  $\{\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\textit{S}_p\text{-}\mathbf{16}\}_2\}(\text{OTf})_4$**

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (2,23 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  wurde zu einer Lösung des Liganden ( $\textit{S}_p$ )- oder ( $\textit{R}_p$ )-**16** (2,0 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht, zeigte jedoch nur den freien Liganden. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,84-7,75 (m, 16H, H-21), 7,71-7,63 (m, 8H, H-23), 7,62-7,53 (m, 16H, H-22), 6,99-6,94 (m, 8H, H-5, H-13, H-7, H-15), 6,82 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 8,2$  Hz, 4H, H-8, H-16), 3,32-3,12 (m, 16H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,02-2,92 (m, 8H, H-18), 2,57-2,39 (m, 4H, H-19).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

14,59 (s).

**$^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,45 (s).

**$^1\text{H}$ -DOSY-NMR (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):**

Ligandenanteil  $D = 6,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,66 \text{ \AA}$ .

dppp-Anteil  $D = 5,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,88 \text{ \AA}$ .

**$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{\text{(rac)-16}\}_2](\text{OTf})_4\}$**

**$^1\text{H}$ -NMR (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,84-7,76 (m, 16H, H-21), 7,70-7,64 (m, 8H, H-23), 7,61-7,55 (m, 16H, H-22), 6,99-6,94 (m, 8H, H-5, H-13, H-7, H-15), 6,82 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 8,2 \text{ Hz}$ , 4H, H-8, H-16), 3,37-3,11 (m, 16H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,03-2,92 (m, 8H, H-18), 2,58-2,37 (m, 4H, H-19).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

14,64 (s).

**$^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,64 (s).

**$^1\text{H}$ -DOSY-NMR (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):**

Ligandenanteil  $D = 6,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

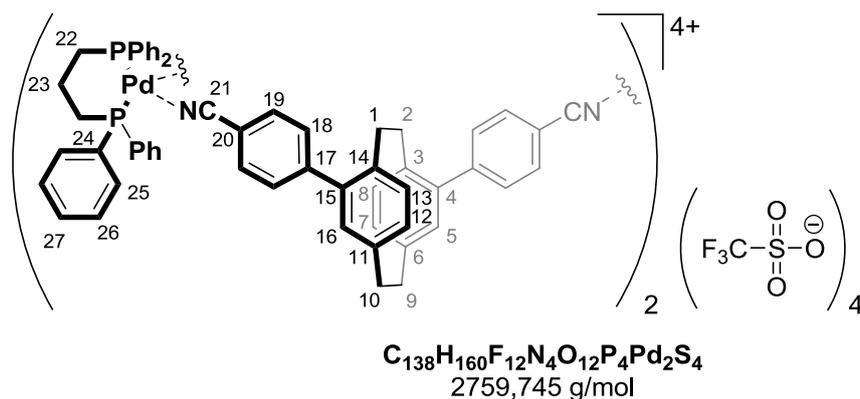
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,59 \text{ \AA}$ .

dppp-Anteil  $D = 5,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,76 \text{ \AA}$ .

**$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-18}\}_2](\text{OTf})_4\}$  beziehungsweise  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_p)\text{-18}\}_2](\text{OTf})_4\}$**

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (3,98 mg, 4,87  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  wurde zu einer Lösung des Liganden  $(S_p)$ - oder  $(R_p)$ -**18** (2,0 mg, 4,87  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht, zeigte jedoch nur den freien Liganden. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,84-7,76 (m, 16H, H-25), 7,74 (s, 16H, H-18, H-19), 7,70-7,64 (m, 8H, H-27), 7,62-7,52 (m, 16H, H-26), 6,84 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{16,12} = 1,9$  Hz, 4H, H-5, H-16), 6,77 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9$  Hz, 4H, H-7, H-12), 6,70 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9$  Hz, 4H, H-8, H-13), 3,33-3,22 (m, 4H, H-9, H-10), 3,22-3,10 (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,04-2,94 (m, 8H, H-22), 2,57-2,39 (m, 8H, H-1, H-2, H-23).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

15,11 (s).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,43 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

Ligandenanteil  $D = 5,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,63 \text{ \AA}$ .

dppp-Anteil  $D = 4,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 19,03 \text{ \AA}$ .

**{[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>{(rac)-18}<sub>2</sub>](OTf)<sub>4</sub>}**

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta$  [ppm]):**

7,84-7,76 (m, 16H, H-25), 7,74 (s, 16H, H-18, H-19), 7,70-7,64 (m, 8H, H-27), 7,62-7,53 (m, 16H, H-26), 6,84 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{16,12} = 1,9 \text{ Hz}$ , 4H, H-5, H-16), 6,77 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{12,13} = 7,9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{7,5} = ^4J_{12,16} = 1,9 \text{ Hz}$ , 4H, H-7, H-12), 6,70 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{13,12} = 7,9 \text{ Hz}$ , 4H, H-8, H-13), 3,33-3,22 (m, 4H, H-9, H-10), 3,22-3,11 (m, 8H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,03-2,95 (m, 8H, H-22), 2,57-2,41 (m, 8H, H-1, H-2, H-23).

**<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

14,44 (s).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,41 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

Ligandenanteil  $D = 5,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

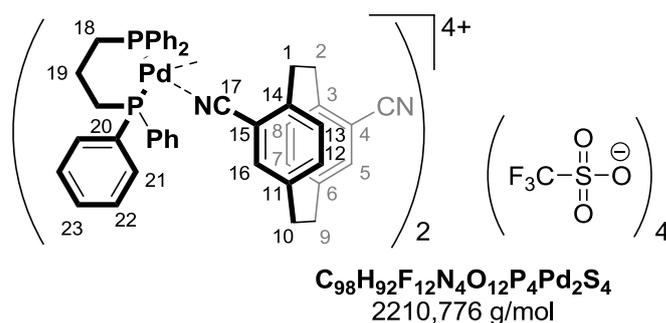
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,62 \text{ \AA}$ .

dppp-Anteil  $D = 4,50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 18,98 \text{ \AA}$ .

**$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-20}\}_2](\text{OTf})_4\}$  beziehungsweise  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_p)\text{-20}\}_2](\text{OTf})_4\}$**

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (6,33 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  wurde zu einer Lösung des Liganden  $(S_p)$ - oder  $(R_p)$ -**20** (2,0 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  oder Dichlormethan- $\text{d}_2$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht, zeigte jedoch nur den freien Liganden. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,90-7,78 (m, 16H, H-22), 7,72-7,64 (m, 8H, H-23), 7,61-7,54 (m, 16H, H-21), 6,87-6,77 (m, 12H, H-5, H-16, H-7, H-12, H-8, H-13), 3,29-3,05 (m, 16H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,97-2,89 (m, 8H, H-18), 2,54-2,36 (m, 4H, H-19).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

17,19 (s).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,25 (s).

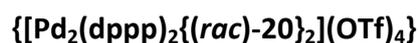
**$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):**

$$D = 5,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,01 \text{ \AA}$ .

Durch Kristallisation wurde ein Koordinationspolymer  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(R_p)\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  erhalten.

Die kristallographischen Daten befinden sich im Anhang.



**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,88-7,76 (m, 16H, H-22), 7,73-7,63 (m, 8H, H-23), 7,61-7,51 (m, 16H, H-21), 6,84-6,77 (m, 8H, H-7, H-12, H-8, H-13), 6,77 (s, 4H, H-5, H-16), 3,26-3,05 (m, 16H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,96-2,88 (m, 8H, H-18), 2,53-2,36 (m, 4H, H-19).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

17,80 (s).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,25 (s).

**$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):**

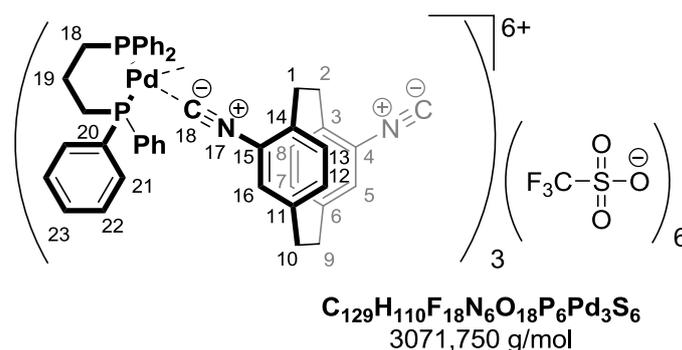
$$D = 5,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 16,33 \text{ \AA}$ .

Durch Kristallisation wurde ein Koordinationspolymer  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{rac})\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  erhalten. Die kristallographischen Daten befinden sich im Anhang.

**{[Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-23}]<sub>3</sub>(OTf)<sub>6</sub>}**

Eine Lösung von [Pd(dppp)](OTf)<sub>2</sub> (6,33 mg, 7,74 μmol) in 0,2 mL Nitromethan-d<sub>3</sub> oder Dichlormethan-d<sub>2</sub> wurde zu einer Lösung des Liganden (S<sub>p</sub>)- oder (R<sub>p</sub>)-**20** (2,0 mg, 7,74 μmol) in 0,4 mL Nitromethan-d<sub>3</sub>, Acetonitril-d<sub>3</sub> oder Aceton-d<sub>6</sub> hinzugegeben und für 3 Stunden bei 55 °C gerührt. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

7,88-7,44 (m, 60H, H-21, H-22, H-23), 6,60 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 8,6 Hz, 6H, H-8, H-13), 6,45 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 8,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>12,16</sub> = 1,8 Hz, 6H, H-7, H-12), 5,80 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1,8 Hz, 6H, H-5, H-16), 3,30-3,21 (m, 6H, H-1, H-2, H-9, H-10), 3,09-2,88 (m, 30H, H-1, H-2, H-9, H-10, H-18), 2,58-2,40 (m, 6H, H-19).

**<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

1,92 (s).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

-79,06 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

$$D = 3,12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 22,6 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

555,022 {[Pd(dppp)](Cl)}<sup>+</sup>, 667,019 {[Pd(dppp)](OTf)}<sup>+</sup>, 683,120 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>](Cl<sub>2</sub>)}<sup>2+</sup>, 811,160 {[Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>]{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**23**}(Cl)<sub>3</sub>}<sup>3+</sup> und {[Pd(dppp) {(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**23**}(Cl)}<sup>+</sup>, 925,139 {[Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>]{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**23**}(OTf)<sub>3</sub>}<sup>3+</sup> und {[Pd(dppp) {(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**23**}(OTf)}<sup>+</sup>, 1463,188 {[Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>]{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**23**}(OTf)<sub>4</sub>}<sup>2+</sup>, 1515,135 {[Pd<sub>2</sub>(dppp)<sub>2</sub>]{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**23**}(OTf)(Cl)<sub>2</sub>}<sup>+</sup>.

Durch Kristallisation wurde ein Koordinationspolymer {[Pd(dppp){(S<sub>p</sub>)-**23**]}<sub>n</sub>(OTf)<sub>2n</sub> erhalten. Die kristallographischen Daten befinden sich im Anhang.

**{[Pd<sub>3</sub>(dppp)<sub>3</sub>]{(rac)- **23**}(OTf)<sub>6</sub>}**

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

6,96 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 8,1 Hz, 2H, H-8, H-13), 6,74 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,16</sub> = 1,7 Hz, 2H, H-7, H-12), 6,60 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 8,1 Hz, 2H, H-8, H-13, homochiral), 6,48-6,42 (m, 4H, H-7, H-12, H-8, H-13; 2H, H-7, H-12, homochiral), 6,37 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>13,12</sub> = 8,1 Hz, 2H, H-8, H-13), 6,31 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5, H-16), 6,26 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>12,16</sub> = 1,7 Hz, 2H, H-7, H-12), 5,93 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5, H-16), 5,80 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5, H-16, homochiral), 5,61 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>16,12</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5, H-16), 3,32-3,29 (m, H-18), 2.60-2.39 (m, H-19).

**<sup>31</sup>P-NMR (202 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

2,12 (s), 2,04-1,84 (m), 1,74 (s), 1,65 (s).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

-79,03 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

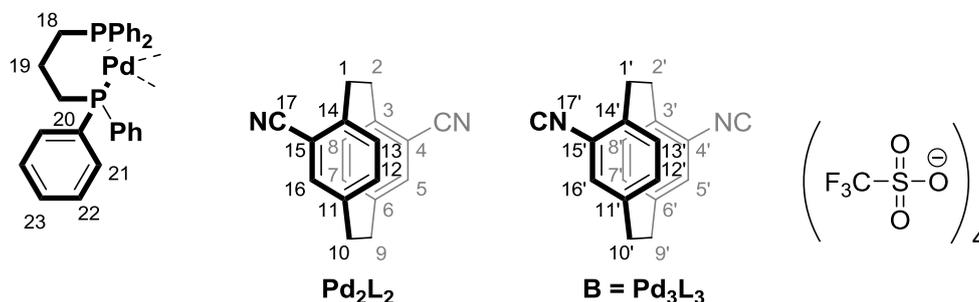
$$D = 3,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 22,0 \text{ \AA}$ .

Die massenspektrometrischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

**$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(R_p)\text{-20}\}\{(R_p)\text{-23}\}](\text{OTf})_4\}$  bzw.  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2\{(S_p)\text{-20}\}\{(S_p)\text{-23}\}](\text{OTf})_4\}$** 

Eine Lösung von  $[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})_2$  (12,65 mg, 15,48  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  wurde zu einer Lösung der Liganden  $(S_p)$ - oder  $(R_p)$ -**20** (2,0 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) und  $(S_p)$ - oder  $(R_p)$ -**23** (2,0 mg, 7,74  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Nitromethan- $\text{d}_3$  hinzugegeben. Die Komplexlösung wurde nach einer Stunde bei 25 °C, 16 Stunden bei 60 °C, vier Tagen bei 60 °C und 24 Tagen bei 60 °C untersucht. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



Messungen nach einer Stunde bei 25 °C:

 **$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

7,89-7,44 (m, 120H, H-21<sub>A/B</sub>, H-22<sub>A/B</sub>, H-23<sub>A/B</sub>), 7,00-6,93 (m, 6H, H-8<sub>A</sub>, H-13<sub>A</sub>), 6,91-6,83 (m, 12H, H-5<sub>A</sub>, H-16<sub>A</sub>, H-7<sub>A</sub>, H-12<sub>A</sub>), 6,61 (d,  $^3J_{8',7'} = ^3J_{13',12'} = 8,1$  Hz, 6H, H-8', H-13'), 6,46 (dd,  $^3J_{7',8'} = ^3J_{12',13'} = 8,1$  Hz,  $^4J_{7',5'} = ^3J_{12',16'} = 1,9$  Hz, 6H, H-7', H-12'), 5,80 (d,  $^4J_{5',7'} = ^4J_{16',12'} = 1,9$  Hz, 6H, H-5', H-16'), 3,46-2,87 (m, 72H, H-1', H-2', H-9', H-10', H-18<sub>A/B</sub>, (H-1, H-2, H-9, H-10)\*), 2,56-2,39 (m, 12H, H-19<sub>A/B</sub>).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

 **$^{31}\text{P-NMR}$  (202 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

14,25 (s), 1,86 (s).

 **$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,19 (s).

**MS-ESI (positiv) m/z:**

667,013  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})](\text{OTf})\}^+$ , 926,133  $\{[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(R_p)\text{-} \text{oder } (S_p)\text{-23}\}_3](\text{OTf})_3\}^{3+}$ , 1463,676  $\{[\text{Pd}_3(\text{dppp})_3\{(R_p)\text{-} \text{oder } (S_p)\text{-23}\}_3](\text{OTf})_4\}^{2+}$ .

Messungen nach 24 Tagen bei 60 °C:

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

7,91-7,45 (m, 60H, H-21<sub>A</sub>, H-22<sub>A</sub>, H-23<sub>A</sub>), 7,96-6,89 (m, 6H, H-8<sub>A</sub>, H-13<sub>A</sub>), 6,89-6,80 (m, 12H, H-5<sub>A</sub>, H-16<sub>A</sub>, H-7<sub>A</sub>, H-12<sub>A</sub>), 3,46-3,07 (m, 24H, H-1, H-2, H-9, H-10)\*, 3,07-2,88 (m, 12H, H-18<sub>A</sub>), 2,59-2,34 (m, 6H, H-19<sub>A</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

-79,21 (s).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):**

Ligandenanteil  $D = 6,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

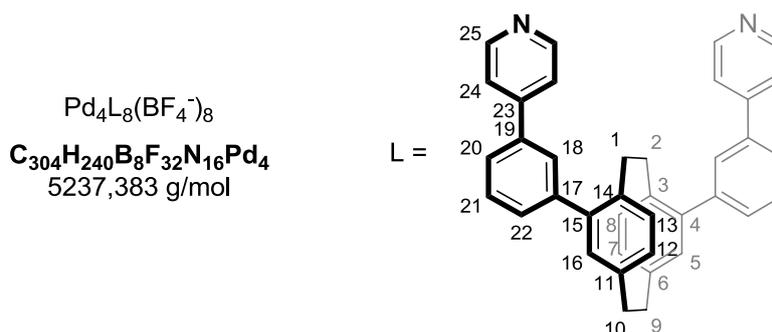
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,76 \text{ \AA}$ .

dppp-Anteil  $D = 4,29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 19,98 \text{ \AA}$ .

**{[Pd<sub>4</sub>{(R<sub>p</sub>)-26}<sub>8</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>8</sub>} beziehungsweise {[Pd<sub>4</sub>{(S<sub>p</sub>)-26}<sub>8</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>8</sub>}**

Eine Lösung von [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (12,65 mg, 15,48 μmol) in 0,2 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> wurde zu einer Lösung des Liganden (S<sub>p</sub>)- oder (R<sub>p</sub>)-**26** (2,0 mg, 7,74 μmol) in 0,4 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,09-8,85 (m, 32H, H-25), 8,12-8,85 (m, 96H, H-18, H-20, H-21, H-22, H-24), 6,90-6,54 (m, 48H, H-5, H-16, H-7, H-12, H-8, H-13), 3,39-2,88 (m, 48H, H-1, H-2, H-9, H-10), 2,51-2,32 (m, 16H, H-1, H-2, H-9, H-10).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-149,68 (s).

**MS-ESI (positiv) m/z:**

515,253  $[(R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-26+H}]^+$ , 567,700  $[\text{Pd}_4\{(R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-26}\}_8]^{8+}$ , 661,372  $\{[\text{Pd}_4\{(R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)\}^{7+}$ , 785,935  $\{[\text{Pd}_4\{(R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_2\}^{6+}$ , 960,322  $\{[\text{Pd}_4\{(R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_3\}^{5+}$ , 1222,403  $\{[\text{Pd}_4\{(R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_4\}^{4+}$ .

**$\{[\text{Pd}_4\{(rac)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_8\}$**

**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm]):**

8,89-8,35 (m, 32H, H-25), 7,87-7,14 (m, 240H, H-18, H-20, H-21, H-22, H-24), 7,14-6,23 (m, 48H, H-5, H-16, H-7, H-12, H-8, H-13), 3,57-2,56 (m, 64H, H-1, H-2, H-9, H-10).

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  [ppm]):**

-149,38 (s).

**$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$$D = 5,46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 20,58 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

515,250  $[(rac)\text{-26+H}]^+$ , 785,935  $\{[\text{Pd}_4\{(rac)\text{-26}\}_8](\text{BF}_4)_2\}^{6+}$ ,  $\{[\text{Pd}_2\{(rac)\text{-26}\}_4](\text{BF}_4)\}^{3+}$ .

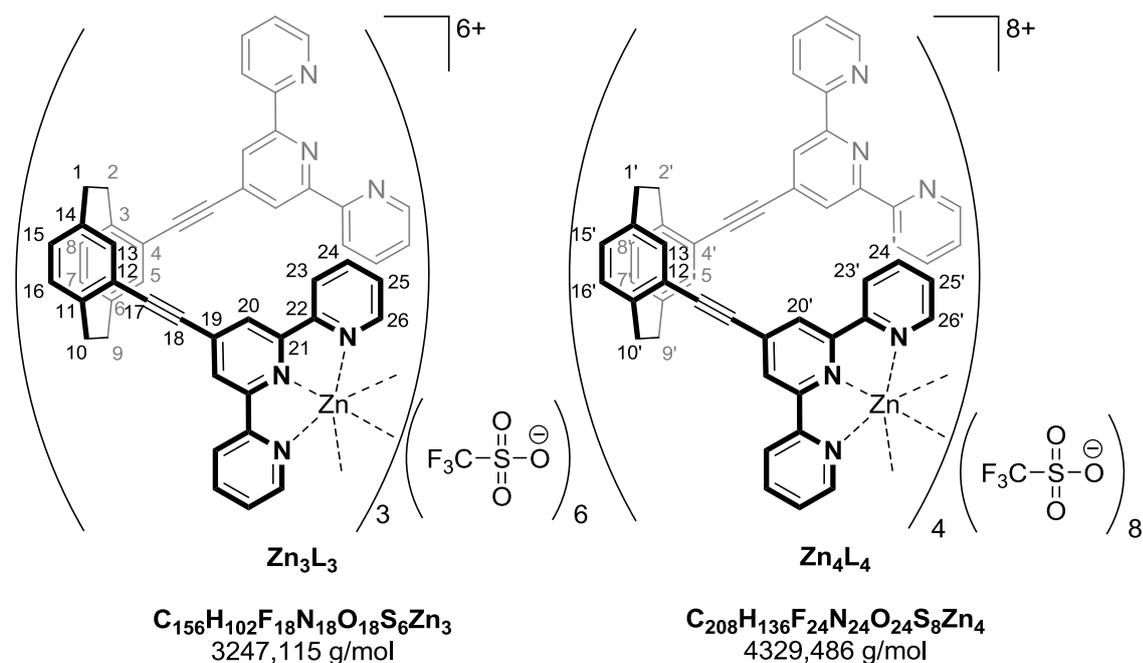
## 5.2.7 Metallkomplexe mit Ligand 30

### $\{[M_3\{(R_p)\text{-}30\}_3](X)_6\}$ beziehungsweise $\{[M_4\{(R_p)\text{-}30\}_4](X)_8\}$

Eine Lösung von  $Zn(OTf)_2$  (1,29 mg, 3,54  $\mu\text{mol}$ ),  $Zn(NTf)_2$  (2,60 mg, 3,54  $\mu\text{mol}$ ),  $Zn(BF_4)_2$  (1,23 mg, 3,54  $\mu\text{mol}$ ),  $Fe(BF_4)_2$  (1,20 mg, 3,54  $\mu\text{mol}$ ) oder  $Cd(NO_3)_2$  (0,84 mg, 3,54  $\mu\text{mol}$ ) in 0,2 mL  $DMF-d_7$  wurde zu einer Lösung des Liganden  $(R_p)\text{-}30$  (2,0 mg, 3,54  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL  $DMF-d_7$  hinzugegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

#### 5.2.7.1 Zink(II)salze

##### $\{[Zn_3\{(R_p)\text{-}30\}_3](OTf)_6\}$



##### $^1H\text{-NMR}$ (499 MHz, 298 K, $DMF-d_7$ , $\delta$ [ppm]):

9,48 (s, 16H, H-20'), 9,42 (s, 12H, H-20), 9,05 (d,  $^3J_{23,24} = 7,7$  Hz, 12H, H-23), 9,00 (d,  $^3J_{23',24'} = 7,7$  Hz, 16H, H-23'), 8,26 (d,  $^3J_{26,25} = 6,1$  Hz, 12H, H-26; d,  $^3J_{26',25'} = 6,1$  Hz, 16H, H-26'), 8,15-8,07 (m, 12H, H-24), 7,74-7,66 (m, 16H, H-24'), 7,55-7,46 (m, 12H, H-25), 7,46-7,38 (m, 16H, H-25'), 7,36 (d,  $^3J_{5,7} = ^3J_{13,15} = 2,0$  Hz, 6H, H-5, H-13), 7,32 (d,  $^3J_{5',7'} = ^3J_{13',15'} = 2,0$  Hz, 8H, H-5', H-13'), 7,07-6,93 (m, 12H, H-7, H-15, H-8, H-16; m, 16H, H-7', H-15', H-8', H-16'), 4,00-3,88 (m, 18H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-1', H-9', H-2', H-10'), 3,46-3,35 (m, 22H, H-1, H-9,

H-2, H-10, H-1', H-9', H-2', H-10'), 3,32-3,23 (m, 16H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-1', H-9', H-2', H-10').

Die zwei Spezies  $Zn_3(\mathbf{30})_3$  und  $Zn_4(\mathbf{30})_4$  liegen in einem Verhältnis von 1:0,19 zueinander vor.

**$^{19}F$ -NMR (470 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ,  $\delta$  [ppm]):**

-78,42 (s).

**$^1H$ -DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ):**

Hauptspezies  $[Zn_3\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_3] D = 1,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 31,95 \text{ \AA}$ .

Nebenspezies  $[Zn_4\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_4] D = 1,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 37,56 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

392,115  $[Zn_3\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_3]^{6+}$ ,  $[Zn\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}]^{2+}$ , 500,330  $\{[Zn_3\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_3](OTf)\}^{5+}$ , 572,473  $\{[Zn_4\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_4](OTf)_2\}^{6+}$ ,  $\{[Zn_2\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_2](OTf)\}^{3+}$ , 716,742  $\{[Zn_4\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_4](OTf)_3\}^{5+}$ , 933,187  $\{[Zn_3\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_3](OTf)_3\}^{3+}$ , 1474,259  $\{[Zn_3\{(R_p)\text{-}\mathbf{30}\}_3](OTf)_4\}^{2+}$ .

**$\{[Zn_3\{(rac)\text{-}\mathbf{30}\}_3](OTf)_6\}$**

**$^1H$ -NMR (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,52-9,37 (s, 12H, H-20; 16H H-20'), 9,13-8,85 (m, 12H, H-23; 16H H-23'), 8,34-8,23 (m, 12H, H-26; 16H, H-26'), 8,15-8,07 (m, 12H, H-24), 7,81-7,57 (m, 16H, H-24'), 7,54-7,29 (m, 12H, H-25; 16H, H-25'); 6H, H-5, H-13; 8H, H-5', H-13'), 7,09-6,90 (m, 12H, H-7, H-15, H-8, H-16; 16H, H-7', H-15', H-8', H-16'), 4,11-3,77 (m, 18H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-1', H-9', H-2', H-10'), 3,46-3,20 (m, 38H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-1', H-9', H-2', H-10').

Diastereomere konnten nicht einzeln zugeordnet werden.

**$^{19}F$ -NMR (470 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ,  $\delta$  [ppm]):**

-78,61 (s).

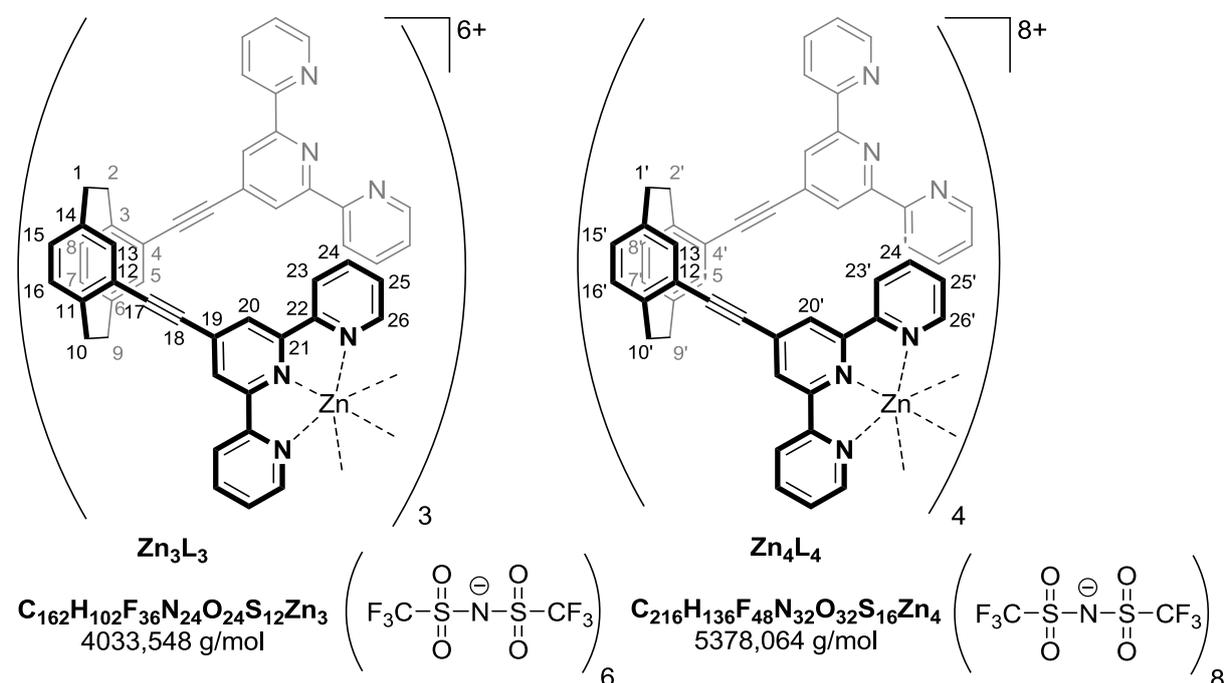
**$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ):**

Hauptspezies  $[\text{Zn}_3\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_3] D = 1,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 31,88 \text{ \AA}$ .

Die massenspektrometrischen Daten entsprechen den Daten des enantiomerenreinen Komplexes.

**$\{[\text{Zn}_3\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_3](\text{NTf})_6\}$**



Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten konnten keiner diskreten Struktur zugeordnet werden.

**MS-ESI (positiv) m/z:**

392,109  $[\text{Zn}_3\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_3]^{6+}$ , 526,516  $\{[\text{Zn}_3\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_3](\text{NTf})\}^{5+}$ , 728,125  $\{[\text{Zn}_3\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_3](\text{NTf})_2\}^{4+}$ ,  
 751,256  $[\text{Zn}\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_2]^{2+}$ , 1064,139  $\{[\text{Zn}_3\{\text{(rac)-}\mathbf{30}\}_3](\text{NTf})_3\}^{3+}$ .

**$\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](PF_6)_6\}$**

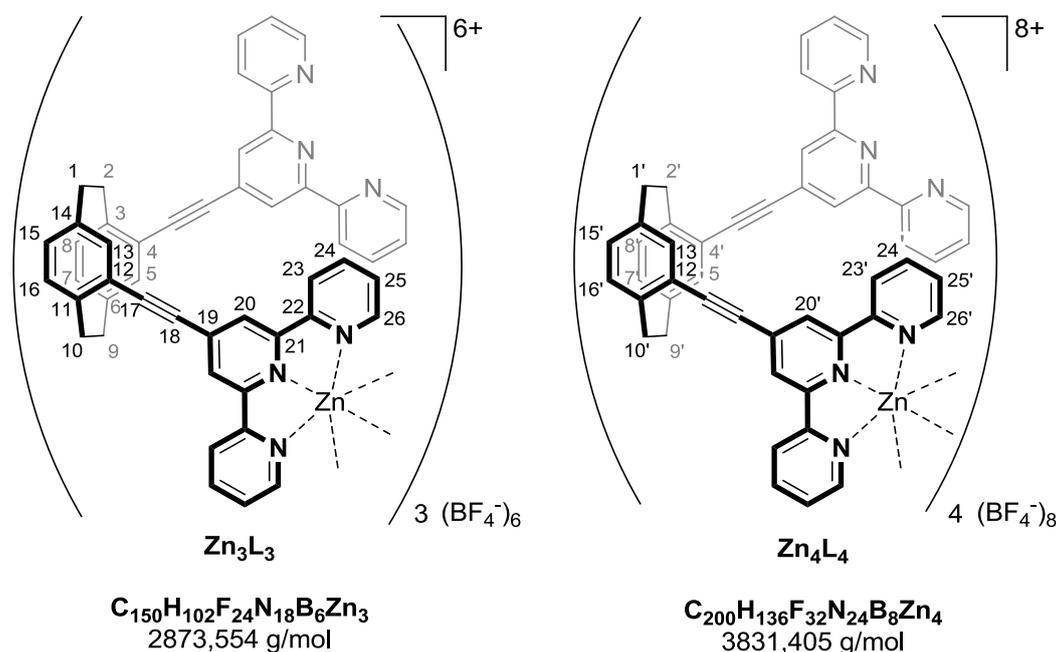
Die vorhandene Komplexlösung wurde mit gesättigter wässriger Ammoniumhexafluorophosphatlösung gewaschen, um die Anionen auszutauschen. Es wurden erneut massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten konnten keiner diskreten Struktur zugeordnet werden.

**MS-ESI (positiv) m/z:**

392,110  $[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3]^{6+}$ , 499,326  $\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](PF_6)_6\}^{5+}$ , 571,136  $\{[Zn_4\{(rac)\text{-}30\}_4](PF_6)_2\}^{6+}$ , 660,648  $\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](PF_6)_2\}^{4+}$ , 714,156  $\{[Zn_4\{(rac)\text{-}30\}_4](PF_6)_3\}^{5+}$ , 929,185  $\{[Zn_4\{(rac)\text{-}30\}_4](PF_6)_4\}^{4+}$ .

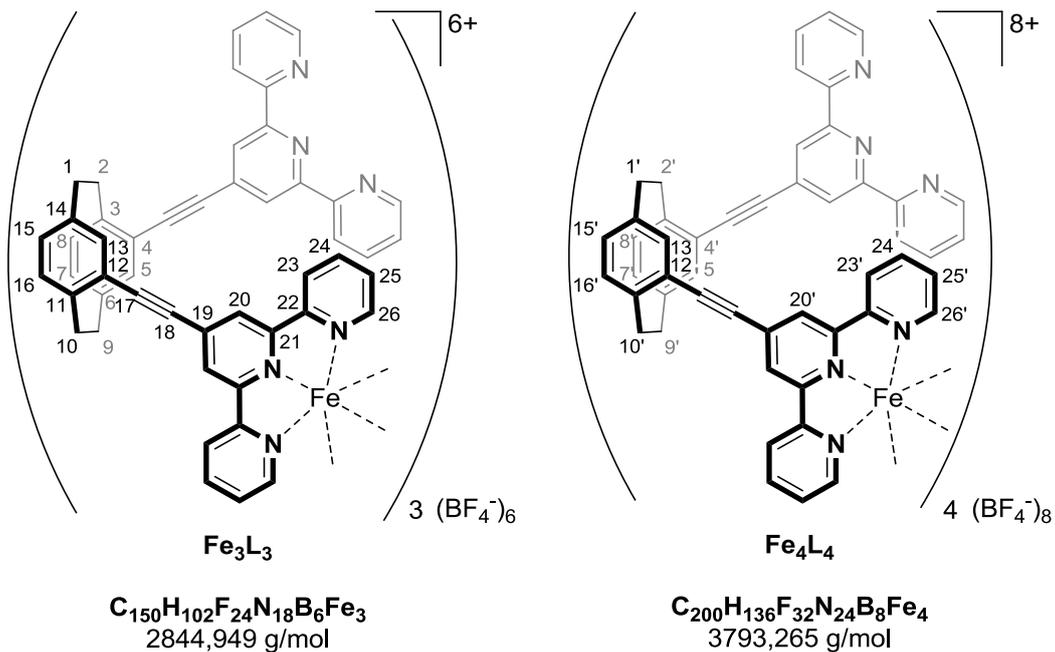
**$\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](BF_4)_6\}$**



Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten entsprechen den Daten des Zinktriflat-Komplexes.

**MS-ESI (positiv) m/z:**

487,734  $\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](BF_4)_6\}^{5+}$ , 551,815  $\{[Zn_4\{(rac)\text{-}30\}_4](BF_4)_2\}^{6+}$ , 631,418  $\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](BF_4)_2\}^{4+}$ , 871,224  $\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](BF_4)_3\}^{3+}$ , 1190,302  $\{[Zn_4\{(rac)\text{-}30\}_4](BF_4)_5\}^{3+}$ , 1349,840  $\{[Zn_3\{(rac)\text{-}30\}_3](BF_4)_4\}^{2+}$ .

5.2.7.2  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{BF}_4)_6\}$ 

 $^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ,  $\delta$  [ppm]):

9,75 (s, 16H, H-20'), 9,66-9,59 (m, 12H, H-20), 8,97 (d,  $^3J_{23,24} = 7,9$  Hz, 12H, H-23), 8,92-8,85 (m, 16H, H-24'), 7,88-7,79 (m, 12H, H-24), 7,66-7,59 (m, 16H, H-23'), 7,57 (d,  $^3J_{26,25} = 5,4$  Hz, 12H, H-26), 7,48 (s, 6H, H-5, H-13), 7,47-7,40 (m, 16H, H-26'; 8H, H-5', H-13'), 7,38-7,29 (m, 16H, H-25'), 7,25-7,17 (m, 12H, H-25), 7,16-6,90 (m, 12H, H-7, H-15, H-8, H-16; 16H, H-7', H-15', H-8', H-16'), 4,07-3,16 (m, 56H, H-1, H-9, H-2, H-10, H-1', H-9', H-2', H-10').

Die zwei Spezies  $\text{Fe}_3(\mathbf{30})_3$  und  $\text{Fe}_4(\mathbf{30})_4$  liegen in einem Verhältnis von 1:0,65 zueinander vor.

 $^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ):

Hauptspezies  $[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3] D = 1,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

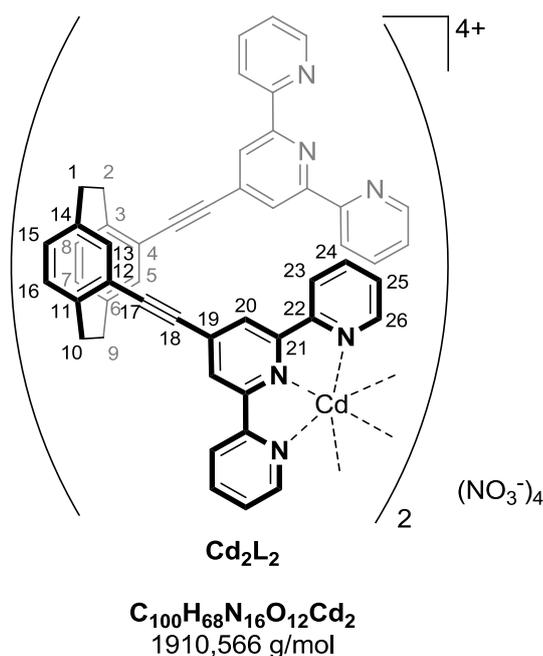
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 31,87 \text{ \AA}$ .

Nebenspezies  $[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4] D = 1,49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 37,75 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

387,282  $[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3]^{6+}$ , 451,560  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)\}^{7+}$ , 454,990  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{BF}_4)\}^{7+}$ ,  
 471,734  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{Cl})\}^{5+}$ , 477,137  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)\}^{5+}$ , 482,140  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{BF}_4)\}^{5+}$ , 536,651  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)_2\}^{6+}$ , 541,154  
 $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)(\text{BF}_4)\}^{6+}$ , 545,323  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{BF}_4)_2\}^{6+}$ , 598,660  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{Cl})_2\}^{4+}$ ,  
 605,164  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)(\text{Cl})\}^{4+}$ , 611,669  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_2\}^{4+}$ , 618,172  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)(\text{BF}_4)\}^{4+}$ , 624,426  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{BF}_4)_2\}^{4+}$ , 656,579  
 $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)_3\}^{5+}$ , 661,972  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)_2(\text{BF}_4)\}^{5+}$ , 666,785  
 $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)(\text{BF}_4)_2\}^{5+}$ , 671,788  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{BF}_4)_3\}^{5+}$ , 827,213  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_2(\text{Cl})\}^{3+}$ , 836,219  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_3\}^{3+}$ , 844,558  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_2(\text{BF}_4)\}^{3+}$ , 853,231  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)(\text{BF}_4)_2\}^{3+}$ , 861,235  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{BF}_4)_3\}^{3+}$ , 1152,300  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)_3(\text{BF}_4)_2\}^{3+}$ , 1160,956  
 $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)_2(\text{BF}_4)_3\}^{3+}$ , 1169,311  $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{NO}_3)(\text{BF}_4)_4\}^{3+}$ , 1177,650  
 $\{[\text{Fe}_4\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_4](\text{BF}_4)_5\}^{3+}$ , 1285,806  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_4\}^{2+}$ , 1297,833  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_3(\text{BF}_4)\}^{2+}$ , 1310,341  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_2(\text{BF}_4)_2\}^{2+}$ , 1323,350  
 $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)(\text{BF}_4)_3\}^{2+}$ , 1335,357  $\{[\text{Fe}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{BF}_4)_4\}^{2+}$ .

**5.2.7.3  $\{[\text{Cd}_2\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_2](\text{NO}_3)_4\}$** 


**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,75 (br s, 12H, H-20), 8,88-8,77 (m, 12H, H-23), 8,67 (br s, 12H, H-26), 8,15-8,05 (m, 12H, H-24), 7,61 (br s, 12H, H-25), 7,38-7,29 (m, 6H, H-5, H-13), 6,94-6,82 (m, 12H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,90-3,78 (m, 6H, H-2, H-10), 3,46-3,36 (m, 6H, H-1, H-9), 3,35-3,25 (m, 6H, H-2, H-10), 3,25-3,13 (m, 6H, H-1, H-9).

**$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K, DMF- $d_7$ ):**

Hauptspezies  $[\text{Cd}_2\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_2] D = 2,47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 22,63 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

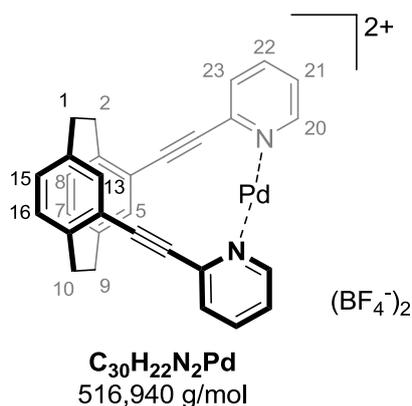
416,103  $[\text{Cd}\{(\text{R}_p)\text{-30}\}]^{2+}$ , 534,046  $\{[\text{Cd}_2\{(\text{R}_p)\text{-30}\}](\text{NO}_3)_2\}^{2+}$ , 574,801  $\{[\text{Cd}_2\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_2](\text{NO}_3)\}^{3+}$ , 775,254  $[\text{Cd}\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_2]^{2+}$ , 894,195  $\{[\text{Cd}_2\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_2](\text{NO}_3)_2\}^{2+}$ ,  $\{[\text{Cd}\{(\text{R}_p)\text{-30}\}](\text{NO}_3)\}^+$ , 1370,793  $\{[\text{Cd}_3\{(\text{R}_p)\text{-30}\}_3](\text{NO}_3)_4\}^{2+}$ .

## 5.2.8 Aufbau heteroleptischer metallomakrozyklischer Aggregate mit zwei labilen Liganden

**$\{[\text{Pd}\{(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_p)\text{- oder } (\text{S}_p)\text{-31}\}](\text{BF}_4)_2\}$**

Die Synthese des 1:1-Aggregates  $\{[\text{Pd}\{(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_p)\text{- oder } (\text{S}_p)\text{-31}\}](\text{BF}_4)_2\}$  gelang auf zwei verschiedenen Reaktionswegen.

1) Ausgehend von **31PdCl<sub>2</sub>** erfolgte eine Reaktion mit Silbertetrafluoroborat. Eine Lösung von **31PdCl<sub>2</sub>** (5,00 mg, 8,51  $\mu\text{mol}$ ) in 1 mL Acetonitril- $d_3$  wurde mit AgBF<sub>4</sub> (39,74 mg, 0,20 mmol) umgesetzt. Die erhaltene Komplexlösung wurde unter Lichtausschluss filtriert und massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht.



### $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 298 K, Acetonitril- $\text{d}_3$ , $\delta$ [ppm]):

9,08 (d,  $^3J_{20,21} = 5,8$  Hz, 2H, H-20), 8,17 (dd,  $^3J_{22,23} = 7,9$  Hz,  $^3J_{22,21} = 7,6$  Hz,  $^4J_{22,20} = 1,5$  Hz, 2H, H-22), 7,96 (dd,  $^3J_{23,22} = 7,9$  Hz,  $^4J_{23,21} = 1,5$  Hz, 2H, H-23), 7,72 (ddd,  $^3J_{21,22} = 7,6$  Hz,  $^3J_{21,20} = 5,8$  Hz,  $^4J_{21,23} = 1,5$  Hz, 2H, H-21), 7,58 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,5$  Hz, 2H, H-5, H-13), 6,83 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 7,9$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,5$  Hz, 2H, H-7, H-15), 6,78 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 7,9$  Hz, 2H, H-8, H-16), 3,71-3,62 (m, 2H, H-1, H-9), 3,30-3,10 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10).

### MS-ESI (positiv) m/z:

517,1  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}\text{(H)}\}^+$ , 561,1  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}\text{(CO}_2\text{H)}\}^+$ , 602,1  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}\text{(CO}_2\text{H)}\text{(CH}_3\text{CN)}\}^+$ .

2)  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}, (R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-}\mathbf{31}\}\text{(BF}_4\text{)}_2\}$  konnte auch aus dem Liganden **31** und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  gewonnen werden. Hierzu wurde eine Lösung des Liganden **31** (2,50 mg, 6,09  $\mu\text{mol}$ ) in 0,5 mL Acetonitril- $\text{d}_3$  gelöst und mit einer Lösung von  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  (2,71 mg, 6,09  $\mu\text{mol}$ ) in 0,1 mL Acetonitril- $\text{d}_3$  vermischt. Es trat sofort eine Gelbfärbung der Lösung auf. Die Komplexlösung wurde für 24 Stunden bei 25 °C gelagert. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Die Daten der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen entsprechen den Daten der vorigen Syntheseroute.

### $^1\text{H-DOSY-NMR}$ (500 MHz, 298 K, Acetonitril- $\text{d}_3$ ):

$\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}, (R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-}\mathbf{31}\}\text{(BF}_4\text{)}_2\}$   $D = 9,93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

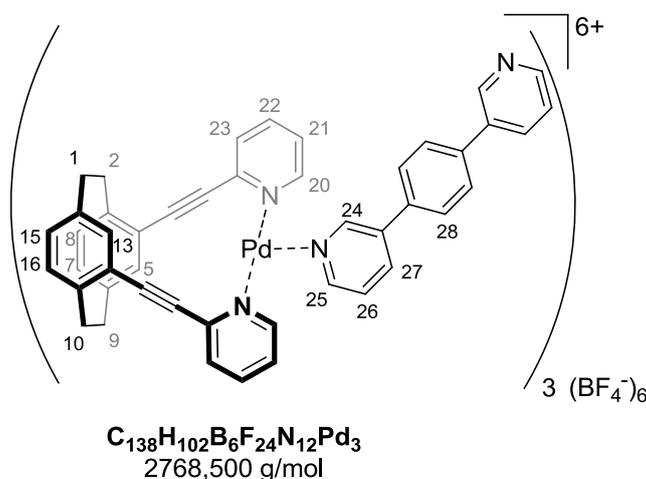
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 11,26 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

258,049  $[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}^{2+}$ , 517,085  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{H})\}^+$ , 535,082  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{F})\}^+$ , 561,1  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{CO}_2\text{H})\}^+$ , 576,102  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{F})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ , 602,105  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ , 629,064  $\{[\text{Pd}\{\textit{rac}\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{Na})(\text{CO}_2\text{H})_2\}^+$ .

**$\{[\text{Pd}_3\{\textit{R}_p\}\text{- oder } \textit{S}_p\}\text{-}\mathbf{31}\}_3(\mathbf{33})_3(\text{BF}_4)_6\}$**

Eine Lösung von  $\{[\text{Pd}\{\textit{R}_p\}\text{- oder } \textit{S}_p\}\text{-}\mathbf{31}\}(\text{BF}_4)_2$  wurde aus dem Liganden **31** (2,50 mg, 6,09  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  (2,71 mg, 6,09  $\mu\text{mol}$ ) in 0,4 mL Acetonitril- $d_3$  hergestellt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Der Verbrückenden Ligand **33** (1,41 mg, 6,09  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0,2 mL Acetonitril- $d_3$  gelöst und zu der Komplexlösung gegeben. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde sofort entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde direkt mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 298 K, Acetonitril- $d_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,37 (d,  $^4J_{24,27} = 2,1$  Hz, 6H, H-24), 9,31 (ddd,  $^3J_{20,21} = 5,7$  Hz,  $^4J_{20,22} = 1,5$  Hz,  $^5J_{20,23} = 0,7$  Hz, 6H, H-20), 8,96-8,92 (m, 6H, H-25), 8,32 (ddd,  $^3J_{27,26} = 8,1$  Hz,  $^4J_{27,24} = 2,1$  Hz,  $^4J_{27,25} = 1,2$  Hz, 6H, H-27), 8,07 (ddd,  $^3J_{22,23} = 7,9$  Hz,  $^4J_{22,20} = 1,5$  Hz, 6H, H-22), 8,03 (s, 12H, H-28), 7,95 (ddd,  $^3J_{23,22} = 7,9$  Hz,  $^4J_{23,21} = 1,6$  Hz,  $^5J_{23,20} = 0,7$  Hz, 6H, H-23), 7,70 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,6$  Hz, 6H, H-5, H-13), 7,68-7,62 (m, 12H, H-21, H-26), 6,94-6,86 (m, 12H, H-7, H-13, H-8, H-16), 3,78-3,65 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,55-3,45 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,37-3,06 (m, 12H, H-1, H-9, H-2, H-10).

**$^1\text{H-DOSY-NMR}$  (499 MHz, 298 K, Acetonitril- $d_3$ ):**

Hauptspezies  $\{[\text{Pd}_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}_3(\mathbf{33})_3](\text{BF}_4)_6\} D = 8,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

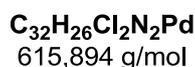
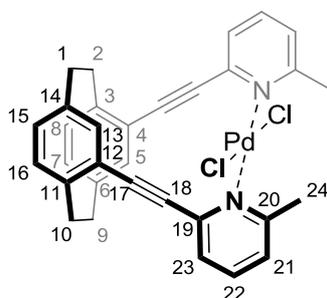
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung  $d = 13,71 \text{ \AA}$ .

**MS-ESI (positiv) m/z:**

463,135  $[\text{Pd}\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}]^{2+}$ , 466,715  $\{[\text{Pd}_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}_3(\mathbf{33})_3](\text{BF}_4)\}^{5+}$ , 490,146  $[\text{Pd}\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}(\mathbf{33})_2]^{2+}$ , 605,395  $\{[\text{Pd}_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}_3(\mathbf{33})_3](\text{BF}_4)_2\}^{4+}$ , 836,194  $\{[\text{Pd}_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}_3(\mathbf{33})_3](\text{BF}_4)_3\}^{3+}$ , 1297,294  $\{[\text{Pd}_3\{(R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-31}\}_3(\mathbf{33})_3](\text{BF}_4)_4\}^{2+}$ .

**$\{[\text{Pd}\{(rac)\text{-, } (R_p)\text{- oder } (S_p)\text{-34}\}](\text{Cl})_2\}$**

Ligand *(rac)*-,  $(R_p)$ - oder  $(S_p)$ -**34** (10 mg, 22,80  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$  (5,92 mg, 22,80  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 3,0 mL Dichlormethan gelöst und für zwei Stunden bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol = 20/1,  $R_f = 0,8$ ) gereinigt. Das Produkt (7,86 mg, 12,77  $\mu\text{mol}$ , 56 %) konnte als leicht gelblicher Feststoff erhalten werden.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  [ppm]):**

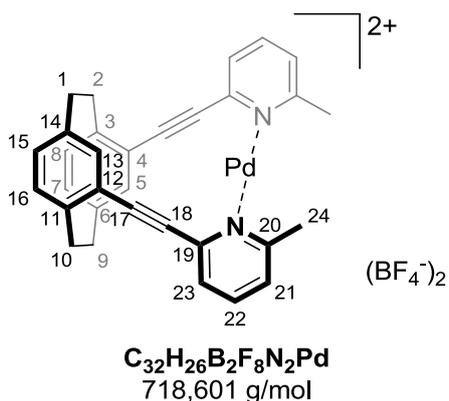
7,79 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,7 \text{ Hz}$ , 2H, H-5, H-13), 7,62 (dd,  $^3J_{22,23} = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{22,21} = 7,7 \text{ Hz}$ , 2H, H-22), 7,47 (ddd,  $^3J_{23,22} = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{23,21} = 1,5 \text{ Hz}$ , 2H, H-23), 7,22 (dd,  $^3J_{21,22} = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{21,23} = 1,5 \text{ Hz}$ , 2H, H-21), 6,65-6,57 (m, 4H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,68-3,55 (m, 2H, H-2, H-10), 3,33-3,21 (m, 2H, H-1, H-9), 3,13-2,98 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10).

**MS-ESI (positiv) m/z:**

581,0817 {[Pd{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**]}(Cl)]<sup>+</sup>, 617,0583 {[Pd{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**]}(Cl)<sub>2</sub>(H)]<sup>+</sup>, 639,0403 {[Pd{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**]}(Na)](Cl)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>.

**{[Pd{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**]}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}**

{[Pd{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**]}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} konnte aus dem Liganden **34** und [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gewonnen werden. Hierzu wurde eine Lösung des Liganden **34** (5,0 mg, 11,4 μmol) in 0,5 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> gelöst und mit einer Lösung von [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (5,1 mg, 11,4 μmol) in 0,1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> vermischt. Es trat sofort eine Gelbfärbung der Lösung auf. Die Komplexlösung wurde für drei Stunden bei 25 °C gelagert. Ein kleiner Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN, δ [ppm]):**

8,07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>22,21</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 7,8 Hz, 2H, H-22), 7,86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>23,22</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,21</sub> = 1,5 Hz, 2H, H-23), 7,63 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-5, H-13), 7,61 (dd, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>21,23</sub> = 1,5 Hz, 2H, H-21), 6,84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,8 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,79 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 8,0 Hz, 2H, H-8, H-16), 3,70-3,62 (m, 2H, H-2, H-10), 3,53 (s, 6H, H-24), 3,34-3,26 (m, 2H, H-1, H-9), 3,24-3,11 (m, 4H, H-1, H-2, H-9, H-10).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, Acetonitril-d<sub>3</sub>):**

[Pd{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**]}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> *D* = 1,32 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>

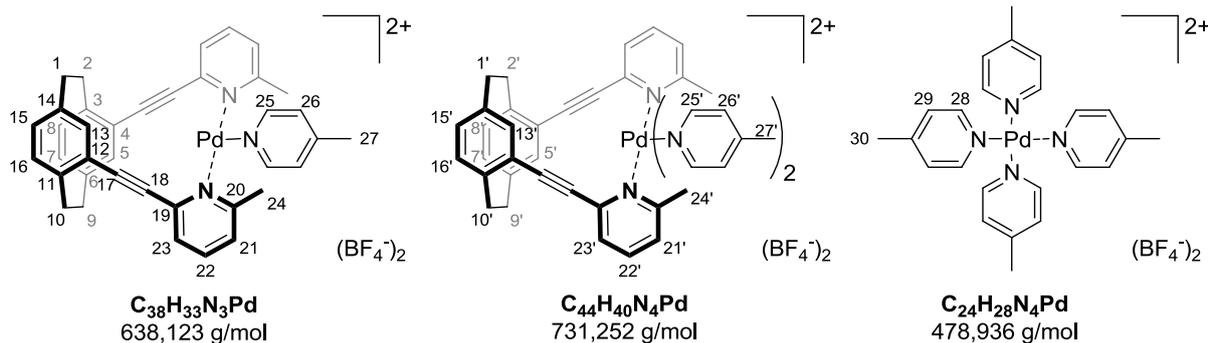
Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung *d* = 8,80 Å.

**MS-ESI (positiv) m/z:**

272,1 [Pd{(rac)-**34**}]<sup>2+</sup>, 545,1229 {[Pd{(rac)-**34**]}(H)]<sup>+</sup>, 563,1164 {[Pd{(rac)-**34**]}(F)]<sup>+</sup>, 589,1107  
 {[Pd{(rac)-**34**]}(CO<sub>2</sub>H)]<sup>+</sup>, 605,1321 {[Pd{(rac)-**34**]}(F)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>, 630,1364  
 {[Pd{(rac)-**34**]}(CO<sub>2</sub>H)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>.

**{[Pd{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**}(4-MePy)<sub>2</sub> oder 1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}**

{[Pd{(R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**34**}(4-MePy)<sub>2</sub> oder 1](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} konnte aus dem 1:1-Aggregat {[Pd{(R<sub>p</sub>)- oder  
 (S<sub>p</sub>)-**34**]}(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} (4,56 μmol) durch Zugabe von 4-Methylpyridin **36** (0,85 mg, 9,12 μmol)  
 erhalten werden. Die Komplexlösung wurde für drei Stunden bei 25 °C gelagert. Ein kleiner  
 Teil der Komplexlösung wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie  
 untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es  
 konnten drei verschiedene Spezies beobachtet werden.


**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN, δ [ppm]):**

8,58-8,54 (m, 8H, H-28), 8,09-8,03 (m, 2H, H-25'; 4H, H-21, H-22, H-25), 7,97-7,94 (m, 1H,  
 H-21), 7,85-7,80 (m, 2H, H-21'), 7,73 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>22',21'</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22',23'</sub> = 7,9 Hz, 2H, H-22'), 7,70  
 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,5 Hz, 1H, H-5, H-13), 7,61 (dd, <sup>3</sup>J<sub>23',22'</sub> = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23',21'</sub> = 1,6 Hz, 2H, H-23';  
 1H, H-23), 7,48 (d, <sup>3</sup>J<sub>23,22</sub> = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,21</sub> = 1,6 Hz, 1H, H-23), 7,46 (d, <sup>4</sup>J<sub>5',7'</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13',15'</sub> = 1,5 Hz,  
 2H, H-5', H-13'), 7,41 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,5 Hz, 1H, H-5, H-13), 7,36-7,32 (m, 8H, H-29),  
 7,32-7,28 (m, 2H, H-26, 4H, H-26'), 6,88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,13</sub> = 7,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,5 Hz, 1H,  
 H-7, H-15), 6,83-6,76 (m, 1H, H-7, H-15, 1H, H-8, H-16, 2H, H-7', H-15', 2H, H-8, H-16),  
 3,77-3,71 (m, 1H, H-1)\*, 3,70 (s, 12H, H-30), 3,63-3,48 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,36 (s,  
 6H, H-27'), 3,32-3,01 (m, 12H, H-1, H-2, H-9, H-10, H-27).

**<sup>1</sup>H-DOSY-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>3</sub>CN):**

Pd(**36**)<sub>4</sub>-Spezies  $D = 1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 10,92 \text{ \AA}$ .

Pd(**34**)(**36**)<sub>1</sub>-Spezies  $D = 9,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,30 \text{ \AA}$ .

Pd(**34**)(**36**)<sub>2</sub>-Spezies  $D = 9,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Hydrodynamischer Durchmesser nach der *Stokes-Einstein*-Gleichung mit der Anwendung des Korrekturfaktors für Rauten  $d = 12,26 \text{ \AA}$ .

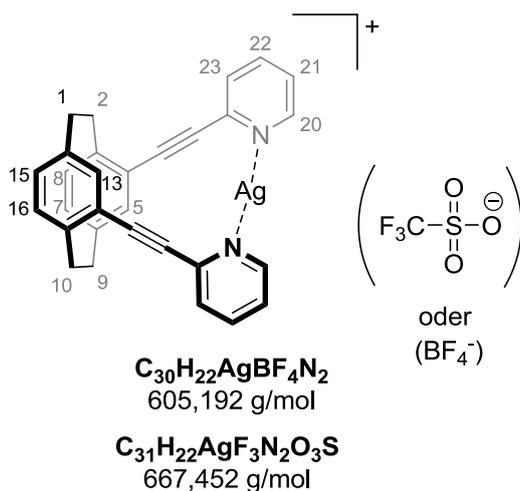
**MS-ESI (positiv, 8 eV) m/z:**

272,1 [Pd{(rac)-**34**}]<sup>2+</sup>, 318,6 [Pd{(rac)-**34**}(**36**)]<sup>2+</sup>, 365,1 [Pd{(rac)-**34**}(**36**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 545,2 [[Pd{(rac)-**34**}}(H)]<sup>+</sup>, 598,2 [[Pd{(rac)-**34**}}(CO<sub>2</sub>H)]<sup>+</sup>, 656,2 [[Pd{(rac)-**34**}(**36**)](F)]<sup>+</sup>, 682,2 [[Pd{(rac)-**34**}(**36**)](CO<sub>2</sub>H)]<sup>+</sup>, 749,3 [[Pd{(rac)-**34**}(**36**)<sub>2</sub>](F)]<sup>+</sup>.

**5.2.9 Silber(I)- und Iod(I)-Komplexe**

**{[Ag{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**31**}}(X)]}**

Der Ligand (rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-**31** (5,00 mg, 12,18 μmol) wurde in 0,9 mL Dichlormethan gelöst und zu AgBF<sub>4</sub> (2,61 mg, 13,40 μmol) oder AgOTf (3,44 mg, 13,40 μmol) gegeben und unter Lichtausschluss für drei Stunden gelagert. Durch langsame Zugabe oder Diffusion von *n*-Hexan in die Lösung bildet sich der gewünschte Komplex als weißer Niederschlag. Dieser ist in Dichlormethan-d<sub>2</sub> sehr gut löslich.



**[Ag{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-31}](BF<sub>4</sub>)**

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

8,95 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 5,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>20,22</sub> = 1,6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>20,23</sub> = 0,8 Hz, 2H, H-20), 8,01 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>22,21</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>22,20</sub> = 1,6 Hz, 2H, H-22), 7,86-7,76 (m, 2H, H-23), 7,62 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,20</sub> = 5,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>21,23</sub> = 1,2 Hz, 2H, H-21), 7,24 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,9 Hz, 2H, H-5, H-13), 6,68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,9 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,64 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 8,0 Hz, 2H, H-8, H-16), 3,63-3,54 (m, 2H, H-2, H-10), 3,20-2,99 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10).

**<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ [ppm], externer Standard):**

-153,92 (d).

**MS-ESI (positiv) m/z:**

411,184 {{{(rac)-31}}(H)}<sup>+</sup>, 517,083 [Ag{(rac)-31}]<sup>+</sup>.

**{[Ag{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-31}](OTf)}**

**<sup>1</sup>H-NMR (499 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ [ppm]):**

8,99 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 5,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>20,22</sub> = 1,6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>20,23</sub> = 0,8 Hz, 2H, H-20), 8,00 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>22,21</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>22,20</sub> = 1,6 Hz, 2H, H-22), 7,81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>23,22</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>23,21</sub> = 1,2 Hz, 2H, H-23), 7,59 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 7,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,20</sub> = 5,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>21,23</sub> = 1,2 Hz, 2H, H-21), 7,27 (d, <sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = <sup>4</sup>J<sub>13,15</sub> = 1,9 Hz, 2H, H-5, H-13), 6,69 (dd, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,5</sub> = <sup>4</sup>J<sub>15,13</sub> = 1,9 Hz, 2H, H-7, H-15), 6,65 (d, <sup>3</sup>J<sub>8,7</sub> = <sup>3</sup>J<sub>16,15</sub> = 8,0 Hz, 2H, H-8, H-16), 3,63-3,56 (m, 2H, H-2, H-10), 3,20-2,99 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10).

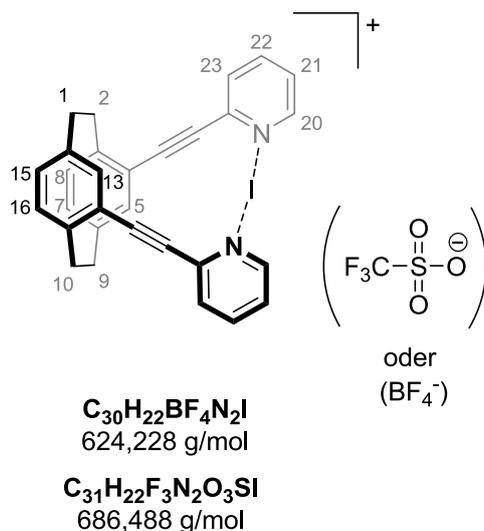
**$^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-79,33 (s).

Die massenspektrometrischen Daten stimmen mit denen des  $\{[\text{Ag}\{(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_\text{p})\text{-} \text{oder } (\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{31}\}](\text{BF}_4)\}$  Komplexes überein.

**$\{[(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_\text{p})\text{-} \text{oder } (\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{31}]\text{I}\}(\text{X})$**

Der Silberkomplex  $\{[\text{Ag}\{(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_\text{p})\text{-} \text{oder } (\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{31}\}](\text{OTf})\}$  (2,50 mg, 3,75  $\mu\text{mol}$ ) oder  $\{[\text{Ag}\{(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_\text{p})\text{-} \text{oder } (\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{31}\}](\text{BF}_4)\}$  (2,50 mg, 4,13  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0,8 mL Dichlormethan- $d_2$  gelöst und mit Iod (1,05 mg, 4,12  $\mu\text{mol}$  beziehungsweise 1,15 mg, 4,54  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Es bildete sich sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher nach 10 Minuten abfiltriert wurde. Ein kleiner Teil des Filtrats wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**$\{[(\text{rac})\text{-}, (\text{R}_\text{p})\text{-} \text{oder } (\text{S}_\text{p})\text{-}\mathbf{31}]\text{I}\}(\text{BF}_4)$**

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,11-9,00 (m, 2H, H-20), 8,20 (ddd,  $^3J_{22,21} = 7,8$  Hz,  $^3J_{22,23} = 7,9$  Hz,  $^4J_{22,20} = 1,5$  Hz, 2H, H-22), 7,86 (ddd,  $^3J_{23,22} = 7,9$  Hz,  $^4J_{23,21} = 1,4$  Hz,  $^5J_{23,20} = 0,6$  Hz, 2H, H-23), 7,53 (ddd,  $^3J_{21,22} = 7,8$  Hz,  $^3J_{21,20} = 5,7$  Hz,  $^4J_{21,23} = 1,4$  Hz, 2H, H-21), 7,38 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,9$  Hz, 2H, H-5, H-13), 6,76 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 8,0$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 1,9$  Hz, 2H, H-7, H-15), 6,71 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 8,0$  Hz, 2H, H-8, H-16), 3,71-3,57 (m, 2H, H-2, H-10), 3,26-2,99 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10).

**MS-ESI (positiv) m/z:**

411,183  $[\{(rac)\text{-31}\} + \text{H}]^+$ , 433,165  $[\{(rac)\text{-31}\}(\text{Na})]^+$ , 537,0805  $[\{(rac)\text{-31}\} \text{I}]^+$ .

**$\{[(rac)\text{-}, (R_p)\text{-} \text{oder } (S_p)\text{-31}]\}(\text{OTf})\}$**

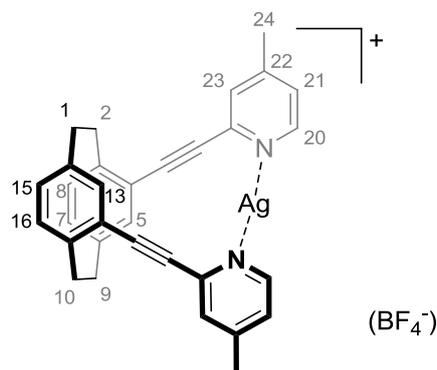
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

9,10-9,00 (m, 2H, H-20), 8,77-8,67 (m, 1H), 8,47 (ddd,  $^3J = 7,5$  Hz,  $^3J = 7,9$  Hz,  $^4J = 1,5$  Hz, 1H, \*), 8,20 (ddd,  $^3J_{22,21} = 7,5$  Hz,  $^3J_{22,23} = 7,9$  Hz,  $^4J_{22,20} = 1,5$  Hz, 2H, H-22), 8,07 (d,  $^3J = 8,2$  Hz, 1H, \*), 7,91-7,83 (m, 2H, H-23; 1H, \*), 7,53 (ddd,  $^3J_{21,22} = 7,5$  Hz,  $^3J_{21,20} = 5,8$  Hz,  $^4J_{21,23} = 1,5$  Hz, 2H, H-21), 7,38 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,8$  Hz, 2H, H-5, H-13), 7,30 (d,  $^4J = 1,8$  Hz, 1H, \*), 6,83-6,65 (m, 4H, H-7, H-15, H-8, H-16; 2H, \*), 3,78-3,57 (m, 2H, H-2, H-10), 3,31-3,00 (m, 6H, H-1, H-9, H-2, H-10; 4H, \*).

Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**$\{[\text{Ag}\{(rac)\text{-}, (R_p)\text{-} \text{oder } (S_p)\text{-37}\}]\}(\text{BF}_4)$**

Der Ligand  $(rac)\text{-}, (R_p)\text{-}$  oder  $(S_p)\text{-37}$  (5,00 mg, 11,40  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0,9 mL Dichlormethan gelöst, zu  $\text{AgBF}_4$  (2,44 mg, 12,54  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und unter Lichtausschluss für drei Stunden gelagert. Durch langsame Zugabe oder Diffusion von  $n$ -Hexan in die Lösung bildete sich der gewünschte Komplex als weißer Niederschlag. Dieser ist in Dichlormethan- $d_2$  sehr gut löslich.



$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{AgBF}_4\text{N}_2$   
633,246 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

8,50 (d,  $^3J_{20,21} = 5,2$  Hz, 2H, H-20), 7,55-7,44 (m, 2H, H-23), 7,16 (ddd,  $^3J_{21,20} = 5,2$  Hz,  $^4J_{21,23} = 1,7$  Hz, 2H, H-21), 7,13 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 1,7$  Hz, 2H, H-5, H-13), 6,66-6,54 (m, 4H, H-7, H-15, H-8, H-16), 3,71-3,56 (m, 2H, H-2, H-10)\*, 3,25-3,13 (m, 2H, H-1, H-9)\*, 3,13-3,02 (m, H-2, H-10)\*, 3,02-2,86 (m, H-1, H-9)\*.

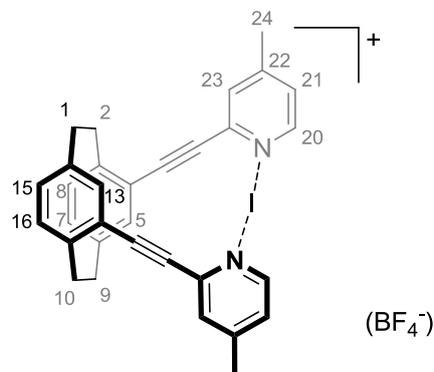
Die mit \* gekennzeichneten Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (470 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  [ppm], externer Standard):**

-153,52 (s).

**{{{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-37}I}(BF<sub>4</sub>)}**

Der Silberkomplex {{[Ag{(rac)-, (R<sub>p</sub>)- oder (S<sub>p</sub>)-37}]}(BF<sub>4</sub>)} (2,50 mg, 3,95  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0,8 mL Dichlormethan-d<sub>2</sub> gelöst und mit Iod (1,10 mg, 4,34  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Es bildete sich sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher nach 10 Minuten abfiltriert wurde. Ein kleiner Teil des Filtrats wurde entnommen und mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Die restliche Komplexlösung wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



**C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>I**  
652,282 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$  (499 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  [ppm]):**

8,84 (d,  $^3J_{20,21} = 5,9$  Hz, 2H, H-20), 7,69-7,61 (m, 2H, H-23), 7,37 (d,  $^4J_{5,7} = ^4J_{13,15} = 2,0$  Hz, 2H, H-5, H-13), 7,32 (ddd,  $^3J_{21,20} = 5,9$  Hz,  $^4J_{21,23} = 2,0$  Hz, 2H, H-21), 6,76 (dd,  $^3J_{7,8} = ^3J_{15,16} = 8,0$  Hz,  $^4J_{7,5} = ^4J_{15,13} = 2,0$  Hz, 2H, H-7, H-15), 6,71 (d,  $^3J_{8,7} = ^3J_{16,15} = 8,0$  Hz, 2H, H-8, H-16), 3,69-3,59 (m, 2H, H-2, H-10)\*, 3,25-3,10 (m, 4H, H-1, H-9, H-2, H-10), 3,10-2,98 (m, H-2, H-10)\*.

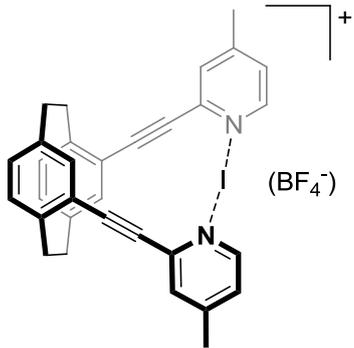
Die mit \* gekennzeichneten Signale wurden nicht eindeutig zugeordnet.

**MS-ESI (positiv) m/z:**

439,217 [ $\{(rac)\text{-37}\}+\text{H}\}^+$ , 461,199 [ $\{(rac)\text{-37}\}(\text{Na})\}^+$ , 565,1135 [ $\{(rac)\text{-37}\}\text{I}\}^+$ .

**Kristallstruktur-Daten:**

Die Kristallstruktur von  $\{[(S_p)\text{-37}]\text{I}\}(\text{BF}_4)$  wurde aus der Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in *n*-Hexan erhalten.

Parameter	 <p style="text-align: center;">[[{(S<sub>p</sub>)-<b>37</b>]<sup>+</sup>](BF<sub>4</sub>)</p>
Identifikationscode: Glue196 Gerätetyp: STOE OPDS-2T	
Empirische Formel	2[C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> · 2(BF <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1389,44
T [K]	123
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	C222 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,09 x 0,06
Einheitszelle	a = 19,6463(4) Å b = 19,9933(6) Å c = 16,6541(4) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	6541,6(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,411
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	1,107
F(000)	2776,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	5,69–56,00
Limitierende Indizes	-25 ≤ h ≤ 25 -26 ≤ k ≤ 26 -19 ≤ l ≤ 22
Beobachtete Reflexe	43815
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	7902 (0,0939)
Vollständigkeit bis θ	99,7 %
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0,9117 und 0,9878
Data / Restraints / Parameters	7902 / 0 / 378
GoF on F <sup>2</sup>	0,700
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0410, wR2 = 0,0999
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,05116, wR2 = 0,1061
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	1,46 und -0,88
Flackparameter	0,008(15)

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] E. Berliner, *Org. React.* **1949**, *5*, 229-289.
- [2] G. Majetich, R. Hicks, S. Reister, *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (13), 4321-4326.
- [3] F. Vögtle, "Cyclophan-Chemie: Synthesen, Strukturen, Reaktionen. Einführung und Überblick", 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, **1990**.
- [4] C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nat. Chem.* **1949**, *164*, 915-916.
- [5] H. Hopf, *Naturwissenschaften* **1983**, *70*, 349-358.
- [6] G. E. Bacon, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 558-561.
- [7] R. E. Franklin, *Acta Crystallogr.* **2008**, *4*, 253-261.
- [8] H. Wolf, D. Leusser, M. R. V. Jørgensen, R. Herbst-Irmer, Y.-S. Chen, E.-W. Scheidt, W. Scherer, B. B. Iversen, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7048-7053.
- [9] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
- [10] D. J. Cram, R. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5983-5987.
- [11] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1428-1435.
- [12] H.-F. Chow, K.-H. Low, K. Y. Wong, *Synlett* **2005**, *2005*, 2130-2134.
- [13] H. Hopf, I. Böhm, J. Kleinschroth, *Org. Synth.* **1981**, *60*, 41.
- [14] S. E. Gibson, J. D. Knight, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1256-1269.
- [15] H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9808-9812.
- [16] H. Hopf, *Angew. Chem.* **2008**, *120* (51), 9954-9958.
- [17] N. V. Vorontsova, V. I. Rozenberg, E. V. Sergeeva, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, K. A. Lyssenko, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4600-4617.
- [18] J. Paradies, *Synthesis* **2011**, *2011*, 3749-3766.
- [19] G. Meyer-Eppler, R. Sure, A. Schneider, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6679-6687.
- [20] M. Górecki, P. Roszkowski, D. Błachut, J. K. Maurin, A. Budzianowski, J. Frelek, Z. Czarnocki, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 2966-2971.
- [21] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- [22] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.
- [23] G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2366-2393.
- [24] G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2418-2445.
- [25] J. W. Steed, J. L. Atwood, "Supramolecular Chemistry", 2. Auflage, Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**.
- [26] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nat. Chem.* **1953**, *171*, 737-738.

- [27] S.-Y. Park, T. Yokoyama, N. Shibayama, Y. Shiro, J. R. H. Tame, *J. Mol. Biol.* **2006**, *360*, 690-701.
- [28] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *85*, 3533-3539.
- [29] H. Fraenkel-Conrat, R. C. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1955**, *41*, 690-698.
- [30] A. Klug, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 565-582.
- [31] A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 579-596.
- [32] A. King, E. Lefkowitz, M. J. Adams, E. B. Carstens, "Virus Taxonomy", 1. Auflage, Elsevier Science, **2011**.
- [33] P. A. Gale, J. W. Steed, "Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials", Band 1, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**.
- [34] M. L. Saha, M. Schmittel, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4651-4684.
- [35] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831-4835.
- [36] P. Mukhopadhyay, A. Wu, L. Isaacs, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6157-6164.
- [37] P. N. Taylor, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538-11545.
- [38] T. W. Kim, J.-I. Hong, M. S. Lah, *Chem. Commun.* **2001**, 743-744.
- [39] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1993**, *90*, 5394-5398.
- [40] B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554-1563.
- [41] W. Jiang, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13852-13853.
- [42] W. Jiang, C. A. Schalley, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 10425-10429.
- [43] K. Mahata, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16544-16554.
- [44] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- [45] B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076-2097.
- [46] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusakawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 509-518.
- [47] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518.
- [48] S. Leininger, Bogdan Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *3* (100), 853-908.
- [49] M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574-1576.
- [50] Q. Zhang, L. He, J.-M. Liu, W. Wang, J. Zhang, C.-Y. Su, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11171-11179.
- [51] G. Gupta, A. Das, K. C. Park, A. Tron, H. Kim, J. Mun, N. Mandal, K.-W. Chi, C. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4615-4621.
- [52] H. Abe, D. Hashikawa, T. Minami, K. Ohtani, K. Masuda, S. Matsumoto, M. Inouye, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3132-3141.
- [53] C. Ashok Kumar, B. Ramakrishna, U. Kumar, B. Manimaran, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *471*, 754-758.

- [54] N. J. Cookson, J. M. Fowler, D. P. Martin, J. Fisher, J. J. Henkelis, T. K. Ronson, F. L. Thorp-Greenwood, C. E. Willans, M. J. Hardie, *Supramol. Chem.* **2018**, *30*, 255-266.
- [55] M. Schmittel, U. Lüning, M. Meder, A. Ganz, C. Michel, M. Herderich, *Heterocycl. Commun.* **1997**, *3*, 493-498.
- [56] M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5383-5388.
- [57] L. Zhao, B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, H.-B. Yang, H. J. Lee, Y. M. Lee, J. Y. Park, K.-W. Chi, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6580-6586.
- [58] R. Krämer, J. M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1993**, *90*, 5394-5398.
- [59] T. Murase, S. Peschard, S. Horiuchi, Y. Nishioka, M. Fujita, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 199-208.
- [60] Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer, "The Encapsulation Phenomenon: Synthesis, Reactivity and Applications of Caged Ions and Molecules", Springer, **2016**.
- [61] A. Lützen in: C. Schmuck, H. Wennemers, "Highlights in bioorganic chemistry: methods and applications", Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 109-119.
- [62] L.-J. Chen, H.-B. Yang, M. Shionoya, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2555-2576.
- [63] G. Meyer-Eppler, Dissertation, Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [64] J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2246.
- [65] G. Lopez, G. Garcia, C. De Haro, G. Sanchez, M. C. Vallejo, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 247-252.
- [66] Y.-Z. Hu, C. Chamchoumis, J. S. Grebowicz, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2296-2300.
- [67] S.-H. Hwang, C. N. Moorefield, F. R. Fronczek, O. Lukoyanova, L. Echegoyen, G. R. Newkome, *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 713-715.
- [68] D. K. Chand, K. Biradha, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2006**, *1* (2), 82-90.
- [69] K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819-2822.
- [70] K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877-2880.
- [71] A. Schultz, Y. Cao, M. Huang, S. Z. D. Cheng, X. Li, C. N. Moorefield, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11573-11575.
- [72] F. A. Pereira, T. Fallows, M. Frank, A. Chen, G. H. Clever, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1598-1605.
- [73] R. Sarkar, Z. Guo, J. Li, T. N. Burai, C. Moorefield, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12851-12854.
- [74] V. I. Rozenberg, "Modern Cyclophane Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 435-462.
- [75] L. T. Boulton, I. C. Lennon, R. McCague, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1094-1096.
- [76] B. Dominguez, A. Zanotti-Gerosa, W. Hems, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1927-1930.

- [77] N. A. Cochrane, H. Nguyen, M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 628-631.
- [78] T. M. Konrad, J. T. Durrani, C. J. Cobley, M. L. Clarke, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3306-3308.
- [79] Q.-S. Guo, D.-M. Du, J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 759-762.
- [80] Q. S. Guo, D. M. Du, J. Xu, *Angew. Chem.* **2008**, *120* (4), 771-774.
- [81] L. Bernardi, G. Bolzoni, M. Fochi, M. Mancinelli, A. Mazzanti, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3208-3216.
- [82] L. Pu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 150-163.
- [83] C. Wolf, K. W. Bentley, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5408-5424.
- [84] A. I. Meyers, J. R. Flisak, R. A. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5446-5452.
- [85] G. Bringmann, J. Mühlbacher, M. Reichert, M. Dreyer, J. Kolz, A. Speicher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9283-9290.
- [86] F. C. Tucci, T. Hu, M. F. Mesleh, A. Bokser, E. Allsopp, T. D. Gross, Z. Guo, Y. F. Zhu, R. S. Struthers, N. Ling, C. Chen, *Chirality* **2005**, *17*, 559-564.
- [87] K. Freudenberg, "*Stereochemie*", Franz Deuticke, Leipzig, Wien, **1933**.
- [88] W. H. Mills, *J. Soc. Chem. Ind.* **1933**, *52*, 862-863.
- [89] C. Wolf, "*Dynamic Stereochemistry of Chiral Compounds: Principles and Applications*", The Royal Society of Chemistry, **2007**.
- [90] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385-415.
- [91] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447.
- [92] L. Lunazzi, M. Mancinelli, A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5391-5394.
- [93] A. Schaumlöffel, M. Groh, M. Knauer, A. Speicher, G. Bringmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6878-6887.
- [94] M. Ambroggi, A. Ciogli, M. Mancinelli, S. Ranieri, A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3709-3719.
- [95] M. Ehn, N. G. Vassilev, L. F. Pašteka, M. Dangalov, M. Putala, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7935-7942.
- [96] Y. Hemberger, G. Zhang, R. Brun, M. Kaiser, G. Bringmann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14507-14518.
- [97] G. Buechi, K. C. Luk, B. Kobbe, J. M. Townsend, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 244-246.
- [98] G. Bringmann, T. Gulder, B. Hertlein, Y. Hemberger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1151-1158.
- [99] K.-C. Sham, C.-S. Lee, K.-Y. Chan, S.-M. Yiu, W.-T. Wong, H.-L. Kwong, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1149-1156.
- [100] J. Clayden, W. J. Moran, P. J. Edwards, S. R. LaPlante, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6398-6401.
- [101] J. Clayden, W. J. Moran, P. J. Edwards, S. R. LaPlante, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6516-6520.

- [102] P. G. Cozzi, E. Emer, A. Gualandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3847-3849.
- [103] P. G. Cozzi, E. Emer, A. Gualandi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3931-3933.
- [104] E. Vogelsang, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Bonn, **2011**.
- [105] I. Pyka, Diplomarbeit, Universität Bonn, Bonn, **2013**.
- [106] G. Meyer-Eppler, E. Vogelsang, C. Benkhäuser, A. Schneider, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4523-4532.
- [107] J. T. Gerig, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 647-652.
- [108] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6* (27), 130-158.
- [109] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (21), 3885-3896.
- [110] J. Anhäuser, Masterarbeit, Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [111] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441-1457.
- [112] R. E. Gawley, J. Aubé, "*Principles of Asymmetric Synthesis*", Elsevier, **1996**.
- [113] J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 17-118.
- [114] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*", 7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [115] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nat. Chem.* **1951**, *168*, 271-272.
- [116] L. Spiess, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, "*Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*", 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [117] K. Osowska, O. Miljanić, *Synlett* **2011**, *2011*, 1643-1648.
- [118] M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784-5814.
- [119] Z. He, W. Jiang, C. A. Schalley, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 779-789.
- [120] H. Jędrzejewska, A. Szumna, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4863-4899.
- [121] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1440-1442.
- [122] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508-1510.
- [123] M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 928-932.
- [124] M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 973-977.
- [125] M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 557-559.
- [126] M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 512-515.
- [127] J.-M. Vincent, C. Philouze, I. Pianet, J.-B. Verlhac, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3595-3599.
- [128] L. Isaacs, D. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1905.
- [129] L. Isaacs, D. Witt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1985-1987.
- [130] H.-J. Kim, D. Moon, M. S. Lah, J.-I. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3174-3177.
- [131] H. J. Kim, D. Moon, M. S. Lah, J. I. Hong, *Angew. Chem.* **2002**, *114* (17), 3306-3309.
- [132] A. Lützen, M. Hapke, J. Griep-Raming, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2086.

- [133] A. Lützen, M. Hapke, J. Griep-Raming, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2190-2194.
- [134] I.-W. Hwang, T. Kamada, T. K. Ahn, D. M. Ko, T. Nakamura, A. Tsuda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187-16198.
- [135] T. J. Burchell, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 650-659.
- [136] T. Kamada, N. Aratani, T. Ikeda, N. Shibata, Y. Higuchi, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. S. Kim, Z. S. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7670-7678.
- [137] M. Albrecht, R. Fröhlich, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 797-808.
- [138] U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1283-1286.
- [139] C. Maeda, T. Kamada, N. Aratani, A. Osuka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2743-2752.
- [140] T. K. Ronson, J. Fisher, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9086-9088.
- [141] T. K. Ronson, J. Fisher, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Angew. Chem.* **2007**, *119* (47), 9244-9246.
- [142] P. L. Arnold, J.-C. Buffet, R. P. Blaudeck, S. Sujecki, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6033-6036.
- [143] P. L. Arnold, J. C. Buffet, R. P. Blaudeck, S. Sujecki, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2008**, *120* (32), 6122-6125.
- [144] K. Schober, H. Zhang, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12310-12317.
- [145] J. Bunzen, T. Bruhn, G. Bringmann, A. Lützen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3621-3630.
- [146] N. Dalla Favera, U. Kiehne, J. Bunzen, S. Hytteballe, A. Lützen, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 125-128.
- [147] N. Dalla Favera, U. Kiehne, J. Bunzen, S. Hytteballe, A. Lützen, C. Piguet, *Angew. Chem.* **2010**, *122* (1), 129-132.
- [148] C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10890-10894.
- [149] C. Gütz, R. Hovorka, C. Stobe, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 206-216.
- [150] C. Gütz, R. Hovorka, N. Struch, J. Bunzen, G. Meyer-Eppler, Z.-W. Qu, S. Grimme, F. Topić, K. Rissanen, M. Cetina, M. Engeser, A. Lützen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11830-11838.
- [151] R. Hovorka, S. Hytteballe, T. Piehler, G. Meyer-Eppler, F. Topić, K. Rissanen, M. Engeser, A. Lützen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 432-441.
- [152] G. Meyer-Eppler, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2495-2501.
- [153] A. Jarzebski, C. Tenten, C. Bannwarth, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12380-12386.

- [154] N. Struch, C. Frömbgen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 4984-4989.
- [155] M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4028-4036.
- [156] H. C. Aspinall, J. F. Bickley, J. L. M. Dwyer, N. Greeves, R. V. Kelly, A. Steiner, *Organometallics* **2000**, *19*, 5416-5423.
- [157] C. G. Claessens, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14522-14523.
- [158] R. Wang, M. Hong, D. Yuan, Y. Sun, L. Xu, J. Luo, R. Cao, Albert S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 37-43.
- [159] T. J. Burchell, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3718-3730.
- [160] J. M. Takacs, P. M. Hrvatin, J. M. Atkins, D. S. Reddy, J. L. Clark, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 263-265.
- [161] M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5378-5381.
- [162] M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5458-5461.
- [163] C. G. Claessens, I. Sánchez-Molina, T. Torres, *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 44-47.
- [164] T. Weilandt, U. Kiehne, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 2320-2322.
- [165] T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418-2426.
- [166] J. J. Henkelis, C. J. Carruthers, S. E. Chambers, R. Clowes, A. I. Cooper, J. Fisher, M. J. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14393-14396.
- [167] M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, "*Supramolecular Chirality*", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [168] F. R. Keene, "*Chirality in Supramolecular Assemblies: Causes and Consequences*", John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2016**.
- [169] P. S. Mukherjee, N. Das, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3526-3529.
- [170] M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 4487-4499.
- [171] V. K. Jain, L. Jain, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2848-2903.
- [172] M. Yoshizawa, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 609-618.
- [173] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918.
- [174] Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349-358.
- [175] H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015-2041.
- [176] N. B. Debata, D. Tripathy, D. K. Chand, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1831-1945.
- [177] I. Ugi, "*Isonitrile chemistry*", Academic Press, New York, **1971**.
- [178] M. L. Kuznetsov, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 265-282.
- [179] R. W. Date, E. F. Iglesias, K. E. Rowe, J. M. Elliott, D. W. Bruce, *Dalton Trans.* **2003**, *0*, 1914-1931.
- [180] A. Jarzebski, Dissertation, Universität Bonn, Bonn, **2015**.

- [181] C. Bannwarth, S. Grimme, *Comput. Theor. Chem.* **2014**, 1040-1041, 45-53.
- [182] A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 98 (2), 1372-1377.
- [183] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1992**, 97 (4), 2571-2577.
- [184] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1994**, 100 (8), 5829-5835.
- [185] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (3), 479-489.
- [186] A. Gierer, K. Wirtz, Molekulare Theorie der Mikroreibung, *Z. Naturforsch., A* **1953**, 8, 532.
- [187] P. Jacopozi, E. Dalcanale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 613-615.
- [188] P. Jacopozi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, 109 (6), 665-667.
- [189] A. Schaly, Y. Rousselin, J.-C. Chambron, E. Aubert, E. Espinosa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 832-843.
- [190] F. A. Neugebauer, H. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 0, 896-900.
- [191] B. Qu, Y. Ma, Q. Ma, X. Liu, F. He, C. Song, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6867-6869.
- [192] S. Kitagaki, T. Ueda, C. Mukai, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4030-4032.
- [193] H. Hopf, S. V. Narayanan, P. G. Jones, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 437-445.
- [194] C. Braun, S. Bräse, L. L. Schafer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 1760-1764.
- [195] L. Volbach, Masterarbeit, Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [196] C. Gütz, Universität Bonn, Bonn, **2013**.
- [197] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645-5647.
- [198] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3527-3533.
- [199] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6207-6208.
- [200] C. S. Johnson, *J. Magn. Reson., Ser A* **1993**, 102, 214-218.
- [201] E. J. Cabrita, S. Berger, P. Bräuer, J. Kärger, *J. Magn. Reson.* **2002**, 157, 124-131.
- [202] J. A. Aguilar, R. W. Adams, M. Nilsson, G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **2014**, 238, 16-19.
- [203] C. T. W. Moonen, P. Van Gelderen, G. W. Vuister, P. C. M. Van Zijl, *J. Magn. Reson.* **1992**, 97, 419-425.
- [204] E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, S122-S127.
- [205] H. Allgeier, M. G. Siegel, R. C. Helgeson, E. Schmidt, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3782-3789.
- [206] A. Mayr, J. Guo, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 921-928.
- [207] N. Koiso, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 5741-5747.
- [208] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071-4098.

- [209] D. Rainer, W. Frank, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4981-4995.
- [210] E. Yashima, K. Maeda, Y. Furusho, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1166-1180.
- [211] M. Liu, L. Zhang, T. Wang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7304-7397.
- [212] L. Yang, X. Tan, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7196-7239.
- [213] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.
- [214] S. Shanmugaraju, C. S. Hawes, A. J. Savyasachi, S. Blasco, J. A. Kitchen, T. Gunnlaugsson, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12512-12515.
- [215] W. M. Bloch, J. J. Holstein, B. Dittrich, W. Hiller, G. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5534-5538.
- [216] C. Wang, X.-Q. Hao, M. Wang, C. Guo, B. Xu, E. N. Tan, Y.-Y. Zhang, Y. Yu, Z.-Y. Li, H.-B. Yang, M.-P. Song, X. Li, *Chemical Science* **2014**, *5*, 1221-1226.
- [217] S. Chakraborty, W. Hong, K. J. Endres, T.-Z. Xie, L. Wojtas, C. N. Moorefield, C. Wesdemiotis, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3012-3020.
- [218] R. Trokowski, S. Akine, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 889-890.
- [219] S. Perera, X. Li, M. Soler, A. Schultz, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6539-6544.
- [220] S. Perera, X. Li, M. Soler, A. Schultz, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6689-6694.
- [221] S. Perera, X. Li, M. Guo, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4658-4660.
- [222] G.-Q. Yin, H. Wang, X.-Q. Wang, B. Song, L.-J. Chen, L. Wang, X.-Q. Hao, H.-B. Yang, X. Li, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 567.
- [223] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *0*, 1405-1409.
- [224] K. T. Potts, D. Konwar, *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (15), 4815-4816.
- [225] J. Bunzen, R. Hovorka, A. Lützen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (15), 5228-5236.
- [226] F. A. Pereira, T. Fallows, M. Frank, A. Chen, G. H. Clever, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1598-1605.
- [227] S. De, K. Mahata, M. Schmittel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1555-1575.
- [228] D. Preston, J. E. Barnsley, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10578-10585.
- [229] W. M. Bloch, G. H. Clever, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8506-8516.
- [230] W. M. Bloch, J. J. Holstein, W. Hiller, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8285-8289.
- [231] W. M. Bloch, J. J. Holstein, W. Hiller, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8399-8404.

- [232] R. W. Troff, R. Hovorka, T. Weilandt, A. Lützen, M. Cetina, M. Nieger, D. Lentz, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8410-8420.
- [233] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24* (4), 319-320.
- [234] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* **1985**, *97* (4), 341-342.
- [235] B. Simonot, G. Rousseau, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5912-5919.
- [236] A. A. Neverov, R. S. Brown, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5977-5982.
- [237] J. Barluenga, H. Vázquez-Villa, A. Ballesteros, J. M. González, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9028-9029.
- [238] G. Rousseau, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* **2003**.
- [239] H. Fujioka, K. Nakahara, H. Hirose, K. Hirano, T. Oki, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2010**, *47*, 1060-1062.
- [240] O. Takashi, Y. Saki, S. Kana, I. Yasuko, W. Akimori, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4992-4996.
- [241] A. Sakakura, A. Ukai, K. Ishihara, *Nat. Chem.* **2007**, *445*, 900-903.
- [242] P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, J. S. Murray, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 305-311.
- [243] S. K. Baruah, P. K. Baruah, *Asian J. Chem.* **2004**, *16* (2), 688-694.
- [244] A.-C. C. Carlsson, J. Gräfenstein, A. Budnjo, J. L. Laurila, J. Bergquist, A. Karim, R. Kleinmaier, U. Brath, M. Erdélyi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5706-5715.
- [245] A.-C. C. Carlsson, J. Gräfenstein, J. L. Laurila, J. Bergquist, M. Erdélyi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1458-1460.
- [246] M. Bedin, A. Karim, M. Reitti, A.-C. C. Carlsson, F. Topić, M. Cetina, F. Pan, V. Havel, F. Al-Ameri, V. Sindelar, K. Rissanen, J. Gräfenstein, M. Erdélyi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3746-3756.
- [247] A.-C. C. Carlsson, K. Mehmeti, M. Uhrbom, A. Karim, M. Bedin, R. Puttreddy, R. Kleinmaier, A. A. Neverov, B. Nekoueishahraki, J. Gräfenstein, K. Rissanen, M. Erdélyi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9853-9863.
- [248] S. Schindler, S. M. Huber, "*Halogen Bonds in Organic Synthesis and Organocatalysis*", Springer, Cham, **2014**, 167-203.
- [249] L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7118-7195.
- [250] S. B. Hakkert, J. Gräfenstein, M. Erdélyi, *Faraday Discuss.* **2017**, *203*, 333-346.
- [251] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, "*Purification of Laboratory Chemicals*", 6. Auflage, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Boston, **2009**.
- [252] S. S. Zaleskiy, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2012**, *31*, 2302-2309.
- [253] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.

## 7. Anhang

### Kristallstruktur-Daten von $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac})\text{-15}]_2(\text{OTf})_4\}$ :

Die Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac})\text{-15}]_2(\text{OTf})_4\}$  wurde aus einer Acetonitrillösung durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in Acetonitril als Konglomerat erhalten.

Parameter	$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac})\text{-15}]_2(\text{OTf})_4\}$
Identifikationscode: Glue208	$\{[\text{Pd}_2(\text{dppp})_2(\text{rac})\text{-15}]_2(\text{OTf})_4\}$
Gerätetyp: STOE IPDS-2T	
Empirische Formel	$\text{C}_{186}\text{H}_{161}\text{F}_{18}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{P}_8\text{Pd}_4\text{S}_6$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	4003,94
T [K]	123
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P1
Kristallabmessungen [mm]	0,18 x 0,14 x 0,03
Einheitszelle	a = 17,5627(5) Å b = 21,6033(6) Å c = 31,8458(9) Å α = 84,945(2)° β = 80,508(2)° γ = 70,759(2)°
V [Å <sup>3</sup> ]	2207,6(2)
Z	2
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,183
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,495
F(000)	4078,0
θ-Bereich der Datenaufnahme [°]	5,198–50,498
Limitierende Indizes	–21 ≤ h ≤ 21; –25 ≤ k ≤ 23 –38 ≤ l ≤ 38
Beobachtete Reflexe	68128
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	38151 (0,0619)
Vollständigkeit bis θ	93,7 %
Absorptionskorrektur	integration
Max. und min. Transmission	0,0,8469 und 0,9622
Data / Restraints / Parameters	38151 / 168 / 2233
GoF on F <sup>2</sup>	0,840
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0600, wR2 = 0,1414
R-Indizes (Gesamtdata)	R1 = 0,1097, wR2 = 0,1577
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	1,15 und –0,70

**Kristallstrukturdaten der Koordinationspolymere:**

Die Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{R}_p)\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  wurde aus einer Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cylopentan erhalten.

Parameter	Koordinationspolymer $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{R}_p)\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$
Identifikationscode: Glue188	
Gerätetyp: Bruker D8-Venture	
Empirische Formel	$[\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}]^{2+} \cdot 2(\text{CF}_3\text{SO}_3)^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1160,19
T [K]	100
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,21 x 0,06 x 0,05
Einheitszelle	a = 10,9490(14) Å b = 16,206(2) Å c = 27,128(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	4813,6(10)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,601
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,725
F(000)	2352
2θ <sub>max</sub> [°]	55,998
Beobachtete Reflexe	92605
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	11632 (0,1572)
Vollständigkeit bis θ	99,9 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Data / Restraints / Parameters	11632 / 0 / 632
GoF on F <sup>2</sup>	1,026
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0534, wR2 = 0,0995
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,1208, wR2 = 0,1214
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	1,56 und -1,57
Flackparameter	0,004(14)

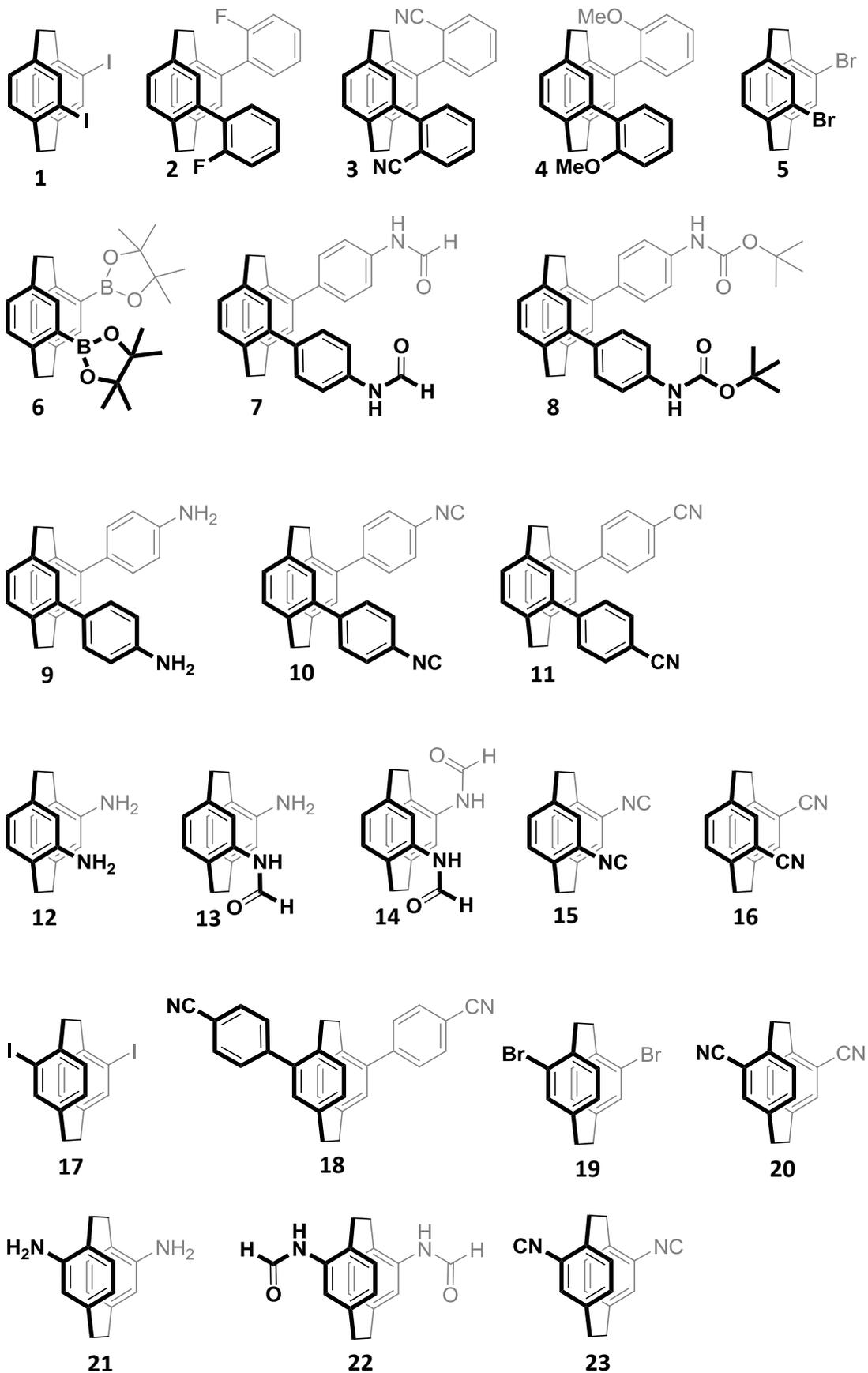
Die Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{rac})\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  wurde aus einer Dichlormethanolösung durch Dampfdiffusion von Dichlormethan in Cyclopentan erhalten.

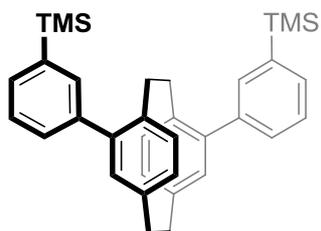
Parameter	Koordinationspolymer $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{rac})\text{-20}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$
Gerätetyp: Agilent SuperNova	
Empirische Formel	$[\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}]^{2+} \cdot 2(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1075,27
T [K]	123,0(1)
Wellenlänge [Å]	1,54184
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Fdd2
Kristallabmessungen [mm]	0,069 x 0,103 x 0,258
Einheitszelle	a = 51,7823(8) Å b = 23,0531(3) Å c = 15,9229(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	19007,8(5)
Z	16
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,503
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	5,258
F(000)	8736
2θ <sub>max</sub> [°]	149,028
Beobachtete Reflexe	73632
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	9592 (0,0386)
Vollständigkeit bis θ	100 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Data / Restraints / Parameters	9592 / 955 / 741
GoF on F <sup>2</sup>	1,048
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0368, wR2 = 0,0960
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0387, wR2 = 0,1002
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	1,085 und -0,583
Flackparameter	-0,016(4)

Die Kristallstruktur von  $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{S}_p)\text{-23}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$  wurde aus einer Acetonitrillösung durch Dampfdiffusion von Acetonitril in Benzol erhalten.

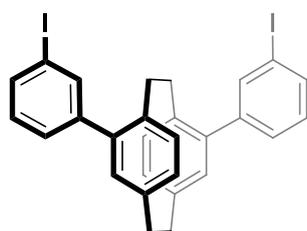
Parameter	Koordinationspolymer $\{[\text{Pd}(\text{dppp})\{(\text{S}_p)\text{-23}\}]_n(\text{OTf})_{2n}\}$
Gerätetyp: Agilent SuperNova	
Empirische Formel	$[\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}]^{2+} \cdot 2(\text{CF}_3\text{SO}_3)^- \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1116,32
T [K]	123,0(1)
Wellenlänge [Å]	1,54178
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Kristallabmessungen [mm]	0,034 x 0,115 x 0,153
Einheitszelle	a = 11,0937(2) Å b = 16,2458(3) Å c = 26,8214(6) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
V [Å <sup>3</sup> ]	4833,91(17)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1,534
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	5,186
F(000)	2272
2θ <sub>max</sub> [°]	148,196
Beobachtete Reflexe	15248
Unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	9334 (0,0401)
Vollständigkeit bis θ	99,2 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Data / Restraints / Parameters	9334 / 214 / 624
GoF on F <sup>2</sup>	1,065
Finale R-Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0538, wR2 = 0,1358
R-Indizes (Gesamtdaten)	R1 = 0,0678, wR2 = 0,1459
Max. Diff. Peak und Hole [e Å <sup>-3</sup> ]	1,843 und -0,671
Flackparameter	-0,036(7)

- 1** 4,12-Diiod[2.2]pc
- 2** 4,12-Bis(2-fluorphenyl)[2.2]pc
- 3** 4,12-Bis(2-cyanphenyl)[2.2]pc
- 4** 4,12-Bis(2-methoxyphenyl)[2.2]pc
- 5** 4,12-Dibrom[2.2]pc
- 6** 4,12-Bis(pinakolester)[2.2]pc
- 7** 4,12-Formamid-phenyl[2.2]pc
- 8** 4,12-Carbamat-phenyl[2.2]pc
- 9** 4,12-Diamin-phenyl[2.2]pc
- 10** 4,12-Diisocyan-phenyl[2.2]pc
- 11** 4,12-Dicyan-phenyl[2.2]pc
- 12** 4,12-Diamin[2.2]pc
- 13** 4-Formamid-12-amin[2.2]pc
- 14** 4,12-Diformamid[2.2]pc
- 15** 4,12-Diisocyan[2.2]pc
- 16** 4,12-Dicyan[2.2]pc
- 17** 4,15-Diiod[2.2]pc
- 18** 4,15-Dicyan-phenyl[2.2]pc
- 19** 4,15-Dibrom[2.2]pc
- 20** 4,15-Dicyan[2.2]pc
- 21** 4,15-Diamin[2.2]pc
- 22** 4,15-Diformamid[2.2]pc
- 23** 4,15-Diisocyan[2.2]pc
- 24** 4,15-DiTMS-3-phenyl[2.2]pc
- 25** 4,15-Diiod-3-phenyl[2.2]pc
- 26** 4,15-Dipyridin-3-phenyl[2.2]pc
- 27** Terpyridin-Alkin
- 28** 4,12-Diethinyl[2.2]pc
- 29** Terpyridin-Triflat
- 30** 4,12-Diethinyl-terpyridin[2.2]pc
- 31** 4,12-Diethinyl-2-pyridin[2.2]pc
- 32** o-ethinyl-2-pyridyl-benzol
- 33** p-di3-pyridyl-benzol
- 34** 4,12-Diethinyl-2-methylpyridin[2.2]pc
- 35** o-ethinyl-2,6-dimethylpyridyl-benzol
- 36** 4-Methylpyridin
- 37** 4,12-Diethinyl-4-methylpyridin[2.2]pc

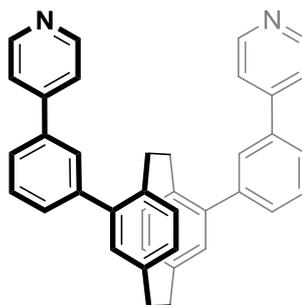




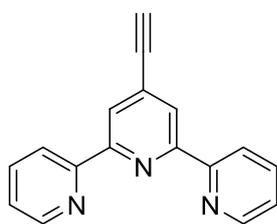
24



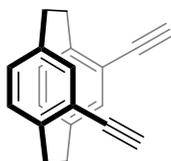
25



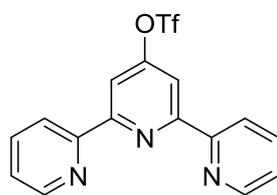
26



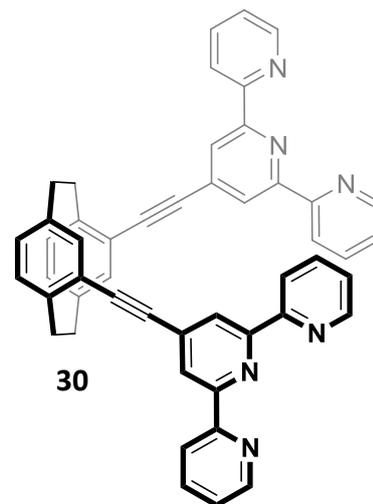
27



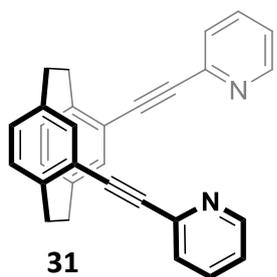
28



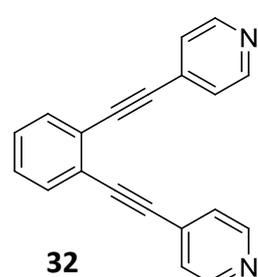
29



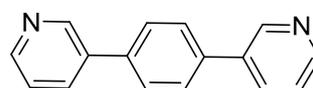
30



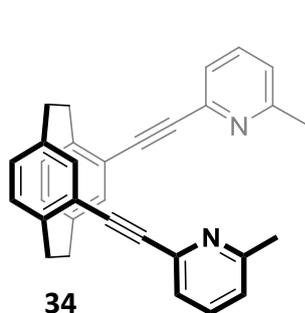
31



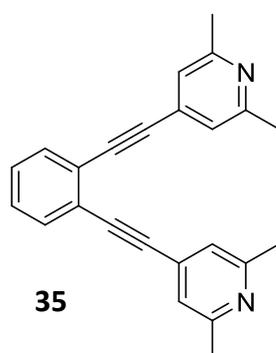
32



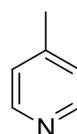
33



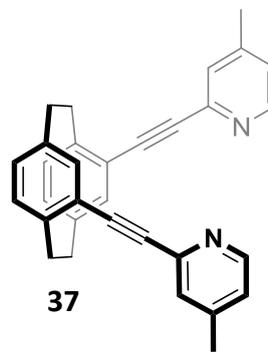
34



35



36



37